UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY

Ausgegeben: 15. Dezember 1949

BAND 114 AUGUST 1949 HEFT 2

FEB 7 '50

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Herausgegeben von

LOTHAR HOCK
MARBURG/LAHN

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, Berlin

INHALT

Aus der Kolloidabteilung des Instituts für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Scheele, W., N. Ellerbroek u. I. Friedrich (Hannover), Über den Zusammenhang zwischen Durchschnittspolymerisationsgrad u. Fließvermögen bei Polyvinylazetaten (mit 7 Abbildungen) 73

Aus dem Laboratorium der Süddeutschen Zellwolle A-G. Kelheim/Donau

Steurer, E. u. F. Katheder (Kehlheim/Donau), Dichte u. Ordnungszustand von mechanisch modifizierter Zellulose (mit 6 Abb.) 78

Aus dem Institut der Imhausen-Forschung Wiesbaden

Jacobi, O. (Wiesbaden), Neue Erkenntnisse über die hygroskopischen Eigenschaften u. die Benetzbarkeit der Keratinsubstanz (mit 13 Abb.) 88

Aus dem Institut für Kolloidkunde und dem Medizinisch-Biolog. Laboratorium Poppenhausen a. d. Wasserkuppe

Lauer, F. J. (Poppenhausen) Quantitative Bestimmung von freien Alkalimetallen in Organosolen, insbesondere die Natriumbestimmung in Ätherosolen (mit 2 Abb.) 104

Schmidt, G. (Hessisch Oldendorf/Weser), Zur Eichung von Ostwald-Viskosimetern für die viskosimetrische Polymerisationsgradbestimmung 106

Wissenschaftliche Kurzberichte

Specker, H. (Münster/Westfalen), Über das Hochelastizitätsintervall des Selens (mit 1 Abb.) 109

Patent-Berichte

Waeser, B. (Kollmar), Kolloidchemisch interessante organische Verbindungen III 109

Kainer, F. (Reicholzheim/Tauber), Herstellung von Mischgelen aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd (2. Teil) . 119

Tagungs-Berichte

Sippel, A. (Freiburg i. Br.), Bericht über die Tagung der Society of Dyers and Colourists in Harrogate — England vom 22. bis 24. September 1949 122

Berichtigungen

Sippel, A., Die Bestimmung des Kristallitbrückenanteils in makromolekularen Kunstfasern — Kolloid-Z. **113**, 76 (1949) 123

Zahn, H., Über die Erweichungstemperatur verschiedener Faserkeratine — Kolloid-Z. **113**, 157 (1949) 123

Bücherbesprechungen 123

Referate:

I. Grenzschichtforschung 126
II. Film- und Fadenforschung 129
III. Kolloidforschung 129
IV. Methoden, Apparate, Analyse 133
V. Kosmische Physik, Mineralogie 135
VI. Biochemie und Medizin 136
VII. Technische Kolloidforschung 141

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF, FRANKFURT AM MAIN

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift"** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Auerbach, R. (Neumünster/Holstein), Über die Oberflächenenergie.

v. Borries, B. (Düsseldorf), Ein magnetostatisches Objektiv-Projektiv-System für das Elektronenmikroskop.

Brass, K. (Lindau), Neueres von Fasern, chemischer Textilveredlung und Farbstoffen (Sammelbericht II).

Jost, W. (Marburg), Bericht über Hinshelwoods reaktionskinetische Arbeiten auf dem Gebiete der Bakterienforschung.

László, Z. (Budapest), Verlauf der elektro-osmotischen Erscheinung im Wechselfeld.

Miller, A. R. (Cambridge), Die Zahl der Komplexionen einer Gesamtheit aus Molekülen verschiedener Größe und die Freie Energie und Entropie der Verdünnung hochmolekularer Lösungen.

Möllenstedt, G. (Mosbach/Baden), Molekül-Gitter im Elektronenmikroskop.

Seddig, M. und G. Haase (Frankfurt a. M.), Experimentelle Untersuchungen zur kritischen Kondensationstemperatur.

Stenger, E. (Kreuzwertheim), Raphael Eduard Liesegang und die Photographie.

Thiele, H. und H. Micke (Kiel), Über Ionotropie. Einfluß von Ionenradius und Wertigkeit.

Ulmann, M. (Potsdam-Rehbrücke), Zur Chromatographie der löslichen Stärke.

Umstätter, H. (Berlin), Strukturmechanik rheonomer Systeme XV. Über die rheologischen Eigenschaften der Schmiermittel.

Waeser, B. (Kollmar), Kolloid-chemisch interessante gemischt anorganisch-organische Verbindungen IV.

Zahn, H. (Heidelberg), Bericht über die Tagung der Textilchemiker und -Koloristen in Badenweiler vom 6. bis 9. April 1949.

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte werden von den Herausgebern sowie vom Verlag entgegengenommen. Sie müssen leicht leserlich, einseitig und mit Schreibmaschine geschrieben sein.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß bei allen für die Kolloid-Zeitschrift eingehenden Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Abbildungen können nur Aufnahme finden, wenn gute reproduktionsfähige Vorlagen beigegeben werden. Ihre Zahl soll auf das unbedingt notwendige Maß beschränkt sein. Tabellen usw. können nur gebracht werden, wenn sie klar und übersichtlich gegliedert und geschrieben sind und wenn sie sich innerhalb des Satzspiegels unterbringen lassen. Werden Arbeitsergebnisse usw. durch Tabellen oder Abbildungen erläutert, so ist nach Tunlichkeit nur eine dieser Möglichkeiten anzuwenden. Knappe Zusammenfassung am Schlusse der Arbeiten ist nach wie vor notwendig. Die Verwendung von Kleindruck erhöht die Übersichtlichkeit und Lesbarkeit einer Arbeit. Das Wesentliche wird dabei durch die normale Textschrift hervorgehoben. In den Manuskripten sind deshalb die Teile, die mit Kleindruck gebracht werden sollen, zu kennzeichnen.

Literaturangaben sollen bei Zeitschriften nur Autorennamen, Bezeichnung der Zeitschrift, Bandzahl, Seite und Erscheinungsjahr bei Büchern den Titel, Erscheinungsort und Jahreszahl enthalten. In jedem Falle wird der Eingang einer Arbeit sogleich bestätigt. Über die Annahme eines Manuskriptes zur Veröffentlichung wird dem Autor weiterhin Mitteilung gemacht. Die Arbeiten gelangen im allgemeinen in der Reihenfolge des Eingangs zum Abdruck. — Autoren von Originalarbeiten erhalten bis zu 75 Sonderdrucke kostenlos, weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert. — Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. — Originalbeiträge, redaktionelle Mitteilungen, Bücherbesprechungen sind an Herrn **Prof. Dr. Lothar Hock, (16) Krofdorf bei Gießen** oder **Prof. Dr. F. Horst Müller, (16) Weilburg/Lahn, Limburgerstr. 12,** einzusenden. Patentberichte sind zu senden an Herrn **Prof. Dr. Jos. Reitstötter, (1) Berlin-Nikolassee, Krottnauerstraße 82.**

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich mit einem Heft im Umfang von durchschnittlich 4 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Im Jahr erscheinen möglichst 4 Bände. Die Mitglieder der Kolloid Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 Prozent Ermäßigung. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie direkt durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen wegen Abonnement usw. werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a.M.-Griesheim,** Einbaumstraße 2, Telefon 72001, erbeten. Ebenso wird gebeten, Bücher zur Besprechung an den Verlag einzusenden. Schriftverkehr betreffend Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a.M.-West,** Georg Speyerstraße 76, Fernruf 75036 (Postscheck Frankfurt a.M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M., können auf nachstehende Konten geleistet werden: Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697 oder Hessische Bank Frankfurt a. M. Nr. II 49829 — Bezieher aus der Ostzone richten ihre Zahlungen an **Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-A 53,** Loschwitzer Str. 32, Postscheck Dresden 17417.

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M. — Lizenz Nr. US-W-2040 — Herausgeber: Professor Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn — Erscheinungsweise: monatlich einmal — Preis pro Band DM 24,—. Printed in Germany.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 114 August 1949 Heft 2

Aus der Kolloidabteilung des Institutes für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

Über den Zusammenhang zwischen Durchschnittspolymerisationsgrad und Fließvermögen bei Polyvinylazetaten

Von Walter Scheele, Noeme Ellerbroek und Ilse Friedrich

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 10. September 1949)

I

In einer kürzlich erschienenen Abhandlung[1]) haben wir eine neue Methode der Auswertung von Fließkurven nicht-Newtonscher Körper beschrieben. Die wesentlichen Zusammenhänge seien hier nochmals aufgeführt:

1. Als Verformungsleistung W wird das Integral über $\tau \cdot dv$ (τ = Schubspannung, v = Fließgeschwindigkeit) in den Grenzen von v = 0 bis v definiert. Demzufolge wird die Verformungsleistung durch die Fläche gegeben, die die Fließkurven mit der Ordinate bis zu einer konventionellen Fließgeschwindigkeit einschließen. Es gilt die Definitionsgleichung

$$W \equiv \int_0^v \tau \, dv. \qquad (1)$$

In Analogie zu dem Begriff der Fluidität (reziproke Viskosität) bei Newtonschen Systemen haben wir die reziproke Verformungsleistung als „Verformbarkeit" bezeichnet.

2. Die Verformungsleistung kann mit Hilfe zweier Konstanten, die sich aus den Fließkurven (überproportionaler Anstieg der Fließgeschwindigkeit mit der Schubspannung: $v = K \cdot \tau^n$)[2]) ableiten lassen, für jede Fließgeschwindigkeit, d. h. für jede obere Grenze des Integrals (1) berechnet werden. Die Integration liefert dann die Beziehung

$$W = K^{-\frac{1}{n}} \cdot \frac{n}{n+1} \cdot v^{\frac{n+1}{n}}. \qquad (2)$$

In (2) ist n die Richtungskonstante und K der Ordinatenabschnitt einer doppeltlogarithmischen Fließkurve. Die Verformungsleistung kann in absoluten Einheiten errechnet werden, wenn das Geschwindigkeitsgefälle definiert ist[3]).

3. Die Konstanten n und K zeigen in den bislang untersuchten Temperaturbereichen eine lineare Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur, n ist dimensionslos, K ist die Fließgeschwindigkeit für die Einheit der Schubspannung.

4. Innerhalb nicht zu breiter Temperaturgebiete ist die Temperaturabhängigkeit der Verformungsleistung — ähnlich wie die der Viskosität Newtonscher Systeme — ein einfaches Exponentialgesetz[4]):

$$W = A \cdot e^{K_W/T} \qquad (3)$$

Die Konstante K_W in (3), nämlich die Richtungskonstante der linearen Funktion $\log W = f(1/T)$ entspricht einer Aktivierungsenergie.

5. Die Aktivierungsenergie der Verformung, nämlich die ihr entsprechende Konstante K_W in (3) ist eine Funktion der Fließgeschwindigkeit, also von der oberen Grenze des Integrals (1) abhängig. So verständlich das auch ist, wenn man bedenkt, daß die innere übermolekulare Struktur eines Kettenpolymerisates mit dem Geschwindigkeitsgefälle notwendigerweise Änderungen

[1]) W. Scheele, Über die Rheologie hochpolymerer Verbindungen. Z. Naturforsch. **4a**, 433 1949.

[2]) T. Alfrey, Mechanical Behavior Of High Polymers (High Polymers Vol. VI) (New York 1948), S. 33 ff.; R. Houwink, Elastizität Plastizität und Struktur der Materie (Dresden und Leipzig 1936), dort auch weitere Literatur; F. H. Müller, Physik und Kolloidstruktur, S. 199 in Chemie und Technologie der Kunststoffe von R. Houwink (Leipzig 1942), Bd. II.

[3]) Wir benutzten das Konsistometer von Höppler. Das Geschwindigkeitsgefälle kann in diesem Falle nicht berechnet werden. [W. Philippoff, Die Viskosität der Kolloide (Dresden und Leipzig 1942), S. 92]. Vgl. auch die Ausführungen von T. Alfrey, loc. cit. S. 35 ff.

[4]) W. Scheele und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **103**, 1 (1943); **105**, 209 (1943); **108**, 44 (1944).

unterworfen ist[5]), so bedingt dieser Umstand aber, daß die Aktivierungsenergie vorerst noch einen konventionellen Charakter behält. Zu dieser Sachlage werden wir in einer weiteren Abhandlung demnächst ausführlicher Stellung nehmen.

Bereits in früheren Veröffentlichungen[6]) haben wir nachgewiesen, daß die Konstante K_W in (3) innerhalb einer polymerhomologen Reihe mit steigendem Durchschnittspolymerisationsgrad abnimmt, vorausgesetzt natürlich, daß man vergleichbare Verformungsleistungen berechnet, also in (2) für v stets ein und denselben Wert einsetzt. K_W ist dann eine Funktion des Polymerisationsgrades und damit auch jeder ihm symbaten Größe. Dieses wurde am Beispiel polymerhomologer Polyvinylazetate zunächst qualitativ gezeigt. Inzwischen aber haben wir eine quantitative Formulierung des Zusammenhanges angestrebt und beschreiben in dieser Abhandlung die Abhängigkeit der Konstanten K_W der untersuchten Polyvinylazetate von ihrer zu dem Polymerisationsgrad in funktioneller Beziehung stehenden Grundviskosität $[\eta]_g$.

Wir berichten in folgendem Abschnitt vorerst über die Auswertung der Viskositätsmessungen an den Lösungen der Polymerisate.

II

Es wurde die Viskosität der Lösungen aller rheologisch untersuchten Polyvinylazetate in Butylazetat in einem Konzentrationsbereich von $c_g = 1$ bis $c_g = 10$ Gramm pro 100 ccm Lösung bei 30° C gemessen.

Dabei wurde ganz besonders darauf geachtet, daß die Ergebnisse nicht durch Strukturviskosität gefälscht wurden.

Die Abb. 1 und 2 zeigen die Abhängigkeit des Quotienten η_s/c von der Konzentration c_g Die Kurven sind — wie wohl zu erwarten war — in einem so großen Konzentrationsbereich in keinem Falle Geraden und das natürlich umso weniger, je höher der Polymerisationsgrad ist, also keinesfalls bei den Polymerisaten der UW-Reihe (Abbild. 2). Dadurch wird die Bestimmung von $[\eta]_g$ durch Extrapolation der Kurven auf die Konzentration Null praktisch unmöglich gemacht. Aber auch bei Auftragen von η_s/c gegen γ_s nach G. V. Schulz werden keine Geraden erhalten, wie die Abb. 3 und 4 erkennen lassen. Das ist überraschend,

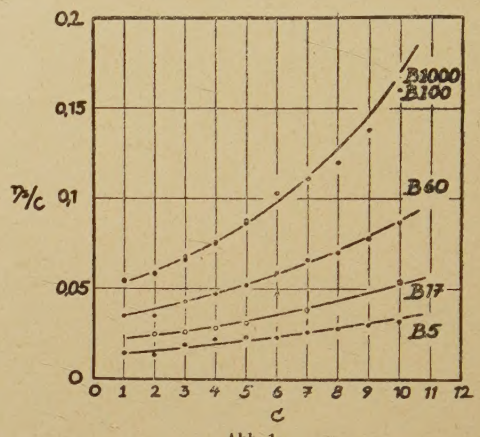


Abb. 1

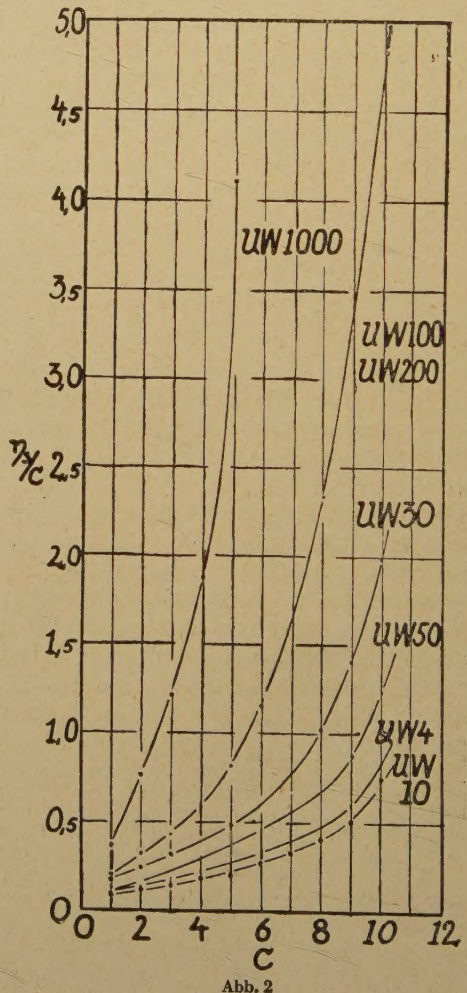


Abb. 2

[5]) Über die Abhängigkeit der Eigenschaften hochpolymerer Verbindungen von ihrer mechanischen und thermischen Vorbehandlung hat sich u. a. T. Alfrey in seinem Buch „Mechanical Behavior Of High Polymers", (New York 1948) speziell in dem Abschnitt „The Apparant Second Order Transition of Amorphous Polymers". S. 120 ff. ausgesprochen.

[6]) W. Scheele und Mitarbeiter, vgl. Fußnote 4).

[7]) G. V. Schulz und Fr. Blaschke. J. prakt. Chem. 158, 130 (1941).

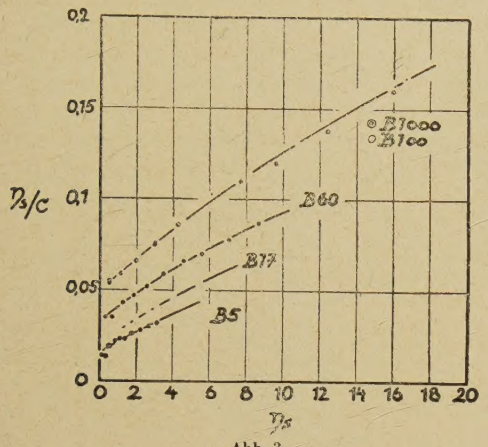


Abb. 3

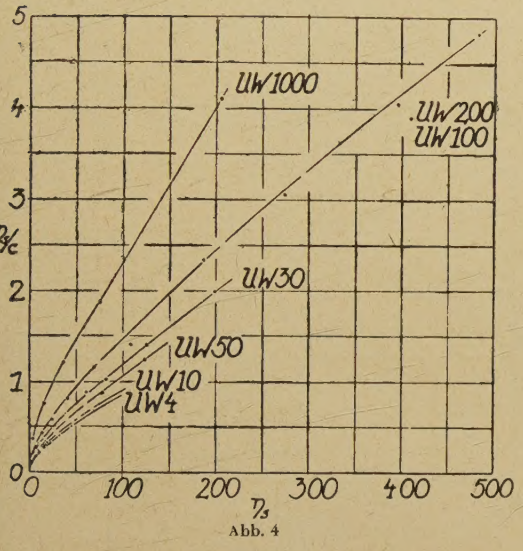


Abb. 4

weil wir bei viskosimetrischen Untersuchungen an Lösungen von Polyvinylchlorid PC in etwa 10 verschiedenen Solventien die Formel (6) von G. V. Schulz und Fr. Blaschke so ausgezeichnet erfüllt fanden. Freilich war in diesem Falle der Konzentrationsbereich kleiner und auch zwischen η_s/c und c_g bereits eine lineare Abhängigkeit vorhanden[8]).

Wir haben nun eine rechnerische Behandlung unserer Meßdaten vorgezogen, dazu wurden die Viskositätsformeln für konzentriertere Lösungen von Bredée und de Booys[9]) und Philippoff und Hess[10]) (4) und (5) herangezogen:

$$\eta_r = \left(1 + \frac{2{,}5 \cdot V_0}{6} \cdot c_v\right)^6 \qquad (4)$$

$$\eta_r = \left(1 + \frac{[\eta]}{8} \cdot c_g\right)^8 \qquad (5)$$

$$Z_\eta = \frac{\eta_0/c}{1 + K_\eta \cdot \eta_s} \qquad (6)$$

In den Formeln bedeutet η_r die relative, η_s die spezifische Viskosität, c_v die Volumenskonzentration pro 1 ccm, c_g die Gewichtskonzentration in Gramm pro 100 ccm Lösung, Z_η die Viskositätszahl, $[\eta]_g$ die Grundviskosität, V_0 die Voluminosität und K_η eine empirische Konstante[11]).

Das Zahlenmaterial mit seinen rechnerischen Unterlagen ist so umfangreich, daß es unmöglich mit allen Einzelheiten wiedergegeben werden kann. Daher sind in der Tab. 1 nur die hauptsächlich interessierenden Endergebnisse aufgeführt.

Es zeigte sich:

1. In dem Konzentrationsbereich von $c_g = 1$ bis $c_g = 10\%$ ist die als Voluminosität bekannte Größe V_0 bei allen Polyvinylazetaten praktisch konstant. In der 2. Senkrechten der Tab. 1 sind die V_0-Mittelwerte über alle Konzentrationen verzeichnet. Sie liegen zwischen 6,6$_0$ (B 5) und 68,7 (UW 10000). Die Unabhängigkeit der Voluminositäten von der Konzentration bei allen Polyvinylazetaten und damit die Gültigkeit der Viskositätsformel (4) ist überraschend. Eigentlich sollte man nämlich erwarten, daß V_0 einen geringen Gang mit der Konzentration zeigt, weil die Polyvinylazetate nach Bredée und de Booys zu denjenigen Polymerisaten gehören, die Formel (4) nicht befriedigen[12]).

2. In dem Konzentrationsbereich von $c_g = 1$ bis $c_g = 10\%$ sind auch die nach Formel (5) berechneten Grundviskositäten $[\eta]_g$ praktisch konstant. Sie lassen sich in die Voluminositäten umrechnen, wenn man berücksichtigt, daß in Formel (5) die Gewichtskonzentration c_g pro 100 ccm Lösung, in (4) die Volumenskonzentration c_v pro 1 ccm Lösung auftritt und (4) schließlich noch den

[8]) Noch unveröffentlichte Versuche von W. Scheele, L. Brandes und H. Sagebiel.

[9]) H. L. Bredée und J. de Booys, Kolloid-Z. **79**, 31 und 43 (1937).

[10]) K. Hess und W. Philippoff, Ber. dtsch. Chem. Ges. **70**, 639 (1937).

[11]) Für die Konstante K_η, die von der Art des Polymerisates, vom Polymerisationsgrad und vom Lösungsmittel praktisch unabhängig sein soll, schlägt G. V. Schulz den Wert 0,28 vor [G. V. Schulz, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **50**, 122 (1944)].

[12]) H. L. Bredée und de Booys haben eine Zusatzformel entwickelt, die eine zweite Konstante enthält, die so gewählt werden kann, daß die zunächst inkonstanten Voluminositäten konzentrationsunabhängig werden. Kolloid-Z. **79**, 31 u. 43 (1937). Wie man im übrigen bei der Anwendung der Zusatzformel verfährt, wurde u. a. am Beispiel der Lösungen von Anilin-Formaldehydharzen gezeigt [W. Scheele und Mitarbeiter, Kolloid-Z. **94**, 294 (1941)].

Faktor 2,5 (Konstante des Viskositätsgesetzes von Einstein) enthält. Für die Dichte des Polyvinylazetates wurde der Wert 1,013 eingesetzt. Es ist nun an und für sich gleichgültig, ob man weiterhin mit der Voluminosität oder mit der Grundviskosität arbeitet. Wir werden später — weil das allgemein üblich ist — die Mittelwerte für $[\eta]_g$ benutzen. Sie sind in Spalte 3 der Tabelle 1 enthalten. Die Spanne zwischen niedrigstem und höchstem Wert umfaßt in diesem Falle wieder eine Zehnerpotenz.

Tabelle 1

Zusammenstellung der Voluminositäten und der Grundviskositäten sowie der Konstanten K_W der Gleichung (2) für $v = 1$ bzw. $v = 10^{-5}$ cm/sec obere Grenze des Integrals (1)

Bezeichnung des Polymerisates	Voluminosität V_0	Grundviskosität $[\eta]_g$	$K_W \cdot 10^{-3}$ $v = 1$	$v = 10^{-5}$
B 5	6,6	0,160	16,0	28,5
B 17	9,22	0,212	12,5	25,0
B 60	11,68	0,282	13,0	23,0
B 100	15,74	0,374	10,0	19,0
B 1000	16,08	0,385	7,0	16,0
UW 4	27,3	0,635	4,0	11,0
UW 10	24,9	0,582	4,5	10,5
UW 30	35,2	0,770	3,0	9,0
UW 50	30,1	0,697	2,0	9,0
UW 100	44,2	1,002	3,0	7,0
UW 200	44,3	0,984	—	—
UW 10000	68,7	1,572	—	—

III

Wie schon erwähnt, ist die mit der Konstante K_W in (3) gemessene Aktivierungsenergie eine Funktion der oberen Grenze des Integrals (1). Abb. 5 bringt dieses zum Ausdruck. Auf der Ordinate ist $K_W \cdot 10^{-3}$, auf der Abszisse der negative Logarithmus der oberen Grenze, d. h. der negative Logarithmus der in (2) jeweils eingesetzten Fließgeschwindigkeit aufgetragen. Man erhält eine gegen zunehmende obere Grenze des Integrals konvergierende Schar von Geraden, deren Neigung mit dem Polymerisationsgrad abnimmt. Daraus ergibt sich, daß der Zusammenhang offensichtlich ein exponentieller ist. Es wurde weiter oben darauf hingewiesen, daß wir die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie der Verformung vom Geschwindigkeitsgefälle in einer späteren Abhandlung eingehender interpretieren wollen.

Wenn man nun die Grundviskosität $[\eta]_g$ der Polyvinylazetate (Tab. 1) gegen die Aktivierungsenergie der Verformung, K_W,

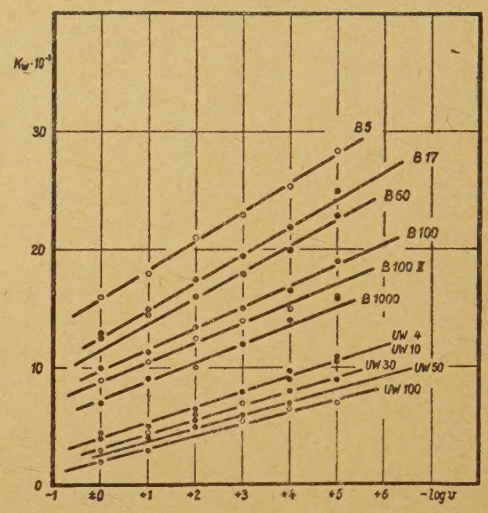


Abb. 5

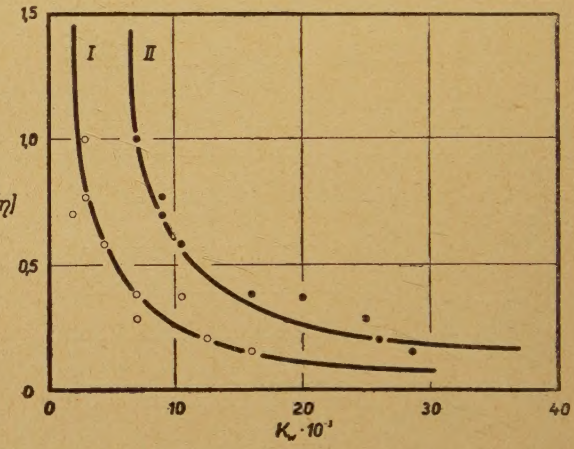


Abb. 6

aufträgt, so erhält man Kurven von der Art der in Abb. 6 eingetragenen. Bei den Kurven I und II handelt es sich um die K_W-Werte der verschiedenen Polymerisate für Verformungsleistungen mit $v = 1$ bzw. $v = 10^{-5}$ cm/sec als obere Grenze des Integrals.

Die Werte selber sind aus den beiden letzten Spalten von Tab. 1 zu entnehmen. Da sich bei doppeltlogarithmischer Auftragung Geraden ergeben, liegt offenbar ein Potenzgesetz vor. Abb. 7 bringt diesen Sachverhalt zum Ausdruck. Es ergibt sich also: $\log [\eta]_g$ ist eine lineare, fallende Funktion von $\log K_W$; und das gilt offensichtlich immer, wie auch die obere Grenze des Integrals (1) bei der Berechnung der Verformungsleistung gewählt werden mag. Die einzelnen Kurven erhalten dadurch lediglich unterschiedliche Neigungen, während ihr linearer Verlauf, auf den es besonders ankommt, dadurch nicht geändert wird.

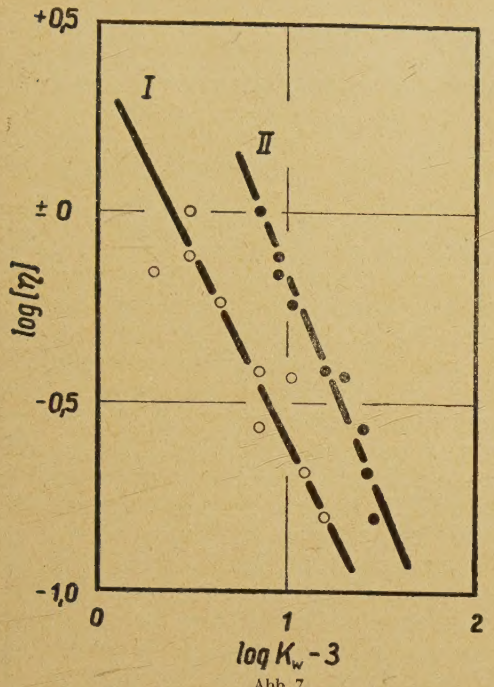


Abb. 7

Bekanntlich besteht zwischen der Grundviskosität und dem Polymerisationsgrad ein quantitativer Zusammenhang[13]). Sind die Polymerisationsgrade nicht zu groß (Durchschnittsmolekulargewichte bis etwa 10000), so besteht durchweg eine lineare Abhängigkeit zwischen $[\eta]_g$ und dem Polymerisationsgrad. Es gilt dann das Viskositätsgesetz von H. Staudinger:

$$[\eta]_g = K_m \cdot \overline{P} \qquad (7)$$

Bei höheren Polymerisationsgraden ist die Abhängigkeit aber zumeist keine Gerade mehr, wie Staudinger selber und zahlreiche andere Experimentatoren gefunden haben[14]). Dann werden die Verhältnisse — wie auch theoretisch begründet werden kann[15]) — besser durch ein Potenzgesetz wiedergegeben

$$[\eta]_g = K_m \cdot \overline{P}^{\alpha} , \qquad (8)$$

in dem der Exponent α mit dem Knäuelungsgrad der Kettenmoleküle zusammenhängt. Es ergibt sich nun, daß die Abhängigkeit der Konstanten K_W in (3) von der Grundviskosität ebenfalls durch ein Potenzgesetz geregelt wird. Es hat die Form

$$[\eta]_g = a \cdot K_W^{\beta} \qquad (9)$$

a und β sind Konstanten. β könnte eine ähnliche Bedeutung haben wie α in (8).

Zusammenfassung

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Rheometrie organischer Gläser wird der in früheren Arbeiten schon häufig erwähnte Zusammenhang zwischen Fließvermögen und Polymerisationsgrad am Beispiel der Polyvinylazetate quantitativ formuliert. Den mitgeteilten Ergebnissen der Untersuchungen zufolge hat es den Anschein, als ob eine ähnliche quantitative Beziehung wie zwischen Grundviskosität und Polymerisationsgrad auch zwischen Grundviskosität bzw. Polymerisationsgrad und Temperaturkoeffizient der Verformungsleistung besteht. Wenn sich dieses Ergebnis weiterhin bestätigen läßt, könnte man es tatsächlich als eine rheologische Gesetzmäßigkeit für Fadenmoleküle in lösungsfreiem Zustand ansehen. Eine solche Regel würde dem Viskositätsgesetz für Fadenmoleküle in Lösung entsprechen.

---

[13]) Vgl. dazu die zusammenfassende Darstellung zu dieser Frage von R. H. Ewart, Advances in Colloid Science (Vol. II, Rubber) (New York 1946), S. 197 ff.

[14]) H. Staudinger, Kunststoffe **33**, 201 (1943); K. H. Meyer, Kolloid-Z. **95**, 70 (1941); ferner die tabellarische Zusammenstellung bei T. Alfrey, loc. cit. S. 464/65.

[15]) W. Kuhn, Gestalt und Eigenschaften fadenförmiger Moleküle in Lösungen und im elastisch festen Zustande, in „Zur Entwicklung der Chemie der Hochpolymeren" (Berlin 1937), S. 180; M. L. Huggins, The Viscosity of Dilute Solutions of Long-Chain Molecules", J. Phys. Chem. **42**, 911—20 (1938); **43**, 439—56 (1939).

Aus dem Laboratorium der Süddeutschen Zellwolle A-G. Kelheim/Donau

Dichte und Ordnungszustand von mechanisch modifizierter Zellulose

Von Erwin Steurer und Friedrich Katheder

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Mai 1949)

Durch Feinstmahlung von gittergeordneten Hochpolymeren wie Zellulose, Stärke, Polyamiden und Polyestern kann man den Ordnungsgrad dieser Stoffe derart herabsetzen, daß die Röntgeninterferenzen der Kristallite verschwinden und nur noch breite, diffuse Ringe erkennbar sind, wie sie bei amorphen Substanzen auftreten. Der Übergang vom kristallinen in den röntgenamorphen Zustand erfolgt dabei nicht über einen Schmelzprozeß infolge allgemeiner Temperaturerhöhung während des Mahlens, sondern durch eine spezifisch-mechanische Verformung der Kettenmoleküle[1]). Es ist den gemahlenen, röntgenamorphen Stoffen eigentümlich, daß sie sich durch Benetzen mit nicht lösenden Flüssigkeiten, z. B. mit Wasser bei Zellulose oder durch Erwärmen auf relativ niedrige Temperaturen, z. B. bei Zellulosederivaten und Perlon auf 80—140° leicht rekristallisieren lassen. Diese Rekristallisierbarkeit, die auch nach extrem langer Mahldauer (1000 Stunden in der Schwingmühle) beobachtet wird, läßt vermuten, daß die Ketten in den Mahlpräparaten trotz des röntgenamorphen Zustandes nicht regellos verteilt oder statistisch geknäuelt sind; die bei fast allen bisher untersuchten Mahlpräparaten beobachtete optische Anisotropie weist vielmehr daraufhin, daß die Parallellage der Kettenmoleküle bei der mechanischen Verformung weitgehend erhalten bleibt. Durch die Bestimmung der Rekristallisationstemperaturen für verschiedene Zelluloseäther (Methyl-, Äthyl-, Butyl- und Benzylzellulose) sowie für Perlon T, die um 100—200° unter der Schmelztemperatur dieser Stoffe liegen, ist bewiesen worden, daß die Verformung der Kristallite nicht auf einer Translationsbewegung der Gesamtmoleküle, sondern auf einer Desorientierung von Molekülsegmenten beruht[2]). Die Größe der jeweiligen Ordnungsänderung wurde durch die Volumendilatation der gemahlenen gegenüber den ungemahlenen Präparaten quantitativ zu bestimmen versucht. Bei Messungen der Volumenausdehnung der Mahlpräparate in Abhängigkeit von der Temperatur wurden nach dem Erwärmen auf die jeweilige Rekristallisationstemperatur Volumenkontraktionen zwischen 3 und 35% beobachtet. Aus diesen Daten konnten jedoch keine quantitativen Schlüsse auf die Raumerfüllung und den Ordnungsgrad der gemahlenen Polymeren gezogen werden, da unsicher blieb, ob die verwendete Meßmethodik hinreichend exakte Werte zu liefern vermochte. Die in das Dilatometer eingeführten pulvrigen oder faserigen Substanzen enthalten relativ große Hohlräume, in die das als Dilatometerflüssigkeit verwendete Quecksilber bei Zimmertemperatur (selbst bei völliger Abwesenheit von Gaseinschlüssen) nicht eindringt; es ist denkbar, daß die Hohlräume beim Erwärmen verkleinert oder durch eindringendes Quecksilber z. T. ausgefüllt werden; beide Effekte wirken im Sinne einer Kontraktionserhöhung und können eine hohe Volumenschrumpfung der gemahlenen Präparate vortäuschen.

Wir haben daher in vorliegender Arbeit am Beispiel der Zellulose die Raumerfüllung der ungemahlenen, gemahlenen und rekristallisierten Präparate mit anderen Meßflüssigkeiten als Quecksilber exakt bestimmt. Daraus ergeben sich quantitative Aussagen über den Ordnungsgrad der verschiedenen Zellulosepräparate und über den Verformungsweg der Molekülsegmente.

I. Versuchsbeschreibung

Meßmethode: Die Dichtemessungen wurden nach der empfindlichen, für pulver- und faserförmige Stoffe bereits häufig angewendeten Schwebemethode bestimmt[3]). Die Methode besteht darin, daß die feste Substanz in einer inerten Flüssigkeit, im vorliegenden Fall in Tetrachlorkohlenstoff, suspendiert wird. Durch systematische Änderung der Temperatur der Flüssigkeit findet man ein bestimmtes Temperaturintervall, in dem die feste Substanz schwebt. Die Dichte des Tetrachlorkohlenstoffes liegt im Meß-

[1]) K. Hess und E. Steurer, Z. phys. Chem. **193**, 234 (1944); E. Steurer u. K. Hess, Z. phys. Chem. **193**, 248 (1944).

[2]) E. Steurer, Z. Naturforschg. **2b**, 275 (1947); E. Steurer, Mell. Text. **29**, 127, 169 (1948).

[3]) Vgl. dazu W. Moll, Chemie, Beiheft Nr. **47**, 105 (1943); P. H. Hermans, J. J. Hermans u. D. Vermaas, J. Polym. Sci. **1**, 162 (1946).

bereich von 20—70° zwischen 1,59 und 1,48 und entspricht damit den zu erwartenden Dichten der Mahlpräparate. Die Dichte der festen Substanz erfährt in diesem Bereich nur eine geringe Änderung, die durch nachträgliche Reduktion auf 20° C mit Hilfe des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($8 \cdot 10^{-5}$) korrigiert wird.

Die Messung erfolgte mit der in Abb. 1 angegebenen Apparatur. Die zu vermessende Substanz (ca. 0,5 g) wurde in dem zylindrischen Schliffkolben A von 100 ccm Inhalt mit ungefähr 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff versetzt und durch Auskochen etwa 1 Std. lang entgast. Nach dem Abkühlen wurde der Kolben mit zwei Glaskappen verschlossen und in einen Thermostaten gebracht. Die Schwebetemperatur der festen Substanz wurde durch allmähliches Aufheizen bzw. Abkühlen der Thermostatenflüssigkeit (Sinken bzw. Steigen der Substanz) ermittelt. Das jeweilige Schwebeintervall konnte auf etwa ± 0,3° genau bestimmt werden; im allgemeinen war das Schwebeintervall beim Abkühlen enger als beim Aufheizen. Die endliche Breite des Schwebeintervalls ist durch nicht völlig vermeidbare Konvektionsströmungen in der Flüssigkeit, die in der Nähe des Schwebepunktes zur Mitführung der festen Teilchen führen, bedingt.

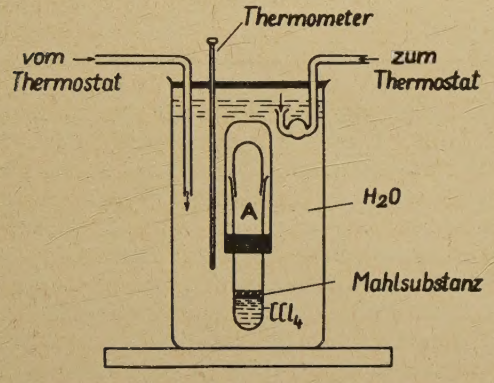


Abb. 1 Apparatur zur Dichtebestimmung von Festkörpern nach der Schwebemethode

Die Bestimmung der Dichte ist auf etwa 0,001 Einheiten genau. Diese Genauigkeit erscheint für den vorliegenden Fall ausreichend, da die beim Mahlen gefundenen Dichteänderungen den Meßfehler um mehr als 1 Zehnerpotenz übersteigen. Die Dichtemessungen der vermessenen Zucker waren aus nicht übersehbaren Gründen z. T. ungenauer; der Fehler beträgt etwa 0,002—0,004 Einheiten.

Als Beispiel für die Dichtebestimmung an Zellulose seien die Daten von 5 Std. gemahlener Hydratzellulose angegeben (Tab. 1). Von einem Präparat wurden jeweils 2 Proben vermessen; die Schwebetemperaturen, die Mittelwerte aus je 2 Sink- und Steigtemperaturen sind, wurden je dreimal nach Auskochen der Substanz bestimmt.

Tabelle 1

Mittlere Schwebetemperaturen von 5 Std. gemahlener Hydratzellulose

Schwebetemperatur in °C Probe I		Schwebetemperatur in °C Probe II	
65,6		64,6	
65,0	65,2$_5$	65,3	64,9
65,1		64,9	

Gesamtmittel: 65,1

Dichte korr. 1,5105

Substanzen: Ausgangsstoffe für die Darstellung der Mahlpräparate waren bei nativer Zellulose entfettete ägyptische Baumwolle und bei Hydratzellulose entavivierte Kelheimer Zellwolle. Bei den vermessenen Zuckern, Rohrzucker und Traubenzucker, wurden die reinsten von Merck erhältlichen Präparate, bei Zellobiose ein eigenes, hochgereinigtes Präparat ($[\alpha]_D^{20} = 24{,}2°$ in Wasser*) verwendet. Sämtliche Präparate wurden vor der Messung bei 100° im Vakuum über Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde über Calciumchlorid fraktioniert.

Als Mahlgerät wurde die Labor-Schwingmühle „Vibratom" der Siebtechnik G. m. b. H. Mühlheim/Ruhr verwendet.

II. Meßergebnisse.

Aus den in Tab. 2 wiedergegebenen Dichten von gemahlener nativer und regenerierter Zellulose (Baumwolle und Zellwolle) erkennt man, daß die Dichte zu Beginn der Mahlung stark abfällt und nach 1—4 Std. einen unteren Wert erreicht, der sich bei weiter fortgesetzter Mahlung nicht mehr ändert (s. Abb. 2). Die Endwerte der Dichte

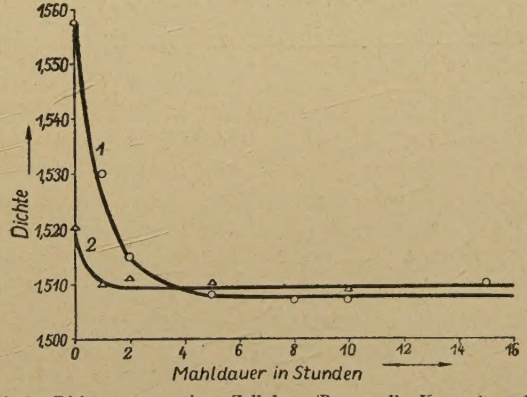


Abb. 2 Dichte von nativer Zellulose (Baumwolle Kurve 1) und Hydratzellulose (Kurve 2) in Abhängigkeit von der Mahldauer

stimmen trotz des großen Unterschiedes in der Dichte der ungemahlenen Präparate (native Zellulose 1,558, regenerierte Zellulose 1,521) bei den gemahlenen Präparaten ziemlich genau überein. (Zellulose gemahlen 1,509). Die Dichte von gemahlener, röntgenamorpher Zellulose ist in weiten Grenzen

*) opt. Drehung für die Na-D-Linie bei 20° C in H_2O.

unabhängig von der Mahlwirkung der Mühle; Schwing- und Kugelmühlen mit verschiedener Amplitude (3,5 und 4,5 mm) und verschiedener Umdrehungszahl (100—1450 U/Min) ergaben die gleiche Dichte.

Tabelle 2
Dichte von gemahlener Baumwolle und Zellwolle in Abhängigkeit von der Mahldauer

Substanz	Mahldauer in Stunden	Dichte bei 20°
Baumwolle	0	1,558
	1	1,530
	2	1,515
	5	1,509
	8	1,507
	10	1,509
	15	1,510
	25	1,509
Zellwolle	0	1,521
	1	1,510
	2	1,511
	5	1,510
	10	1,509

Dagegen ist die Geschwindigkeit der Dichteabnahme von dem jeweilig verwendeten Mahlgerät abhängig. Der funktionelle Zusammenhang zwischen Dichte und Mahldauer läßt sich durch ein einfaches Exponentialgesetz von der Form:

$$\varrho = (\varrho_a - \varrho_e) \cdot e^{-k \cdot t} + \varrho_e \qquad (1)$$

wiedergeben, das der Gleichung einer monomolekularen Reaktion entspricht; die Geschwindigkeitskonstante k der Mahlreaktion ist danach:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{(\varrho_a - \varrho_e)}{(\varrho - \varrho_e)}, \qquad (2)$$

in der t die Mahldauer, ϱ_a den Ausgangswert, ϱ_e den Endwert und ϱ die Dichte des Präparates zur Zeit t darstellen.

Die Konstante k ist ein Maß für die Mahlwirkung der verwendeten Mühle[4]).

Bei der Benetzung der gemahlenen Zellulose mit Wasser von 20° und 100° sowie bei Erhitzung des trockenen Präparates auf 200° steigt die Dichte der Zellulose infolge Rekristallisation wieder an (s. Tab. 3).

Man erhält aus den Mahlpräparaten von Baumwolle und Zellwolle rekristallisierte Zellulosen von etwa gleicher Dichte zwischen 1,519—1,536. Die Werte entsprechen

Tabelle 3
Dichte von gemahlener Zellulose aus Baumwolle und Zellwolle in Abhängigkeit von der Benetzungsdauer mit Wasser und der Benetzungs- bzw. Erhitzungstemperatur

Substanz	Mahldauer in Stunden	Benetzungs-temp. in °C	Benetzungsdauer in Std.	Dichte bei 20°
Baumwolle	5	20	1/4	1,519
			1	1,521
			5	1,530
			8	1,526
			15	1,528
	8	20	5	1,536
	5	100	1/4	1,528
			1	1.527
			2	1,530
			5	1,529
		200	5	1,527
		200	5 Std. trocken erhitzt	1,523
Zellwolle	5	20	1	1,524
			5	1,524
		100	1	1,520
			5	1,526

in 1. Näherung der Dichte der ungemahlenen Zellwolle. Dieses Ergebnis deckt sich mit dem röntgenographischen Befund, nachdem sowohl aus gemahlener Hydratzellulose (Zellwolle) als auch aus nativer Zellulose (Baumwolle) beim Rekristallisieren Hydratzellulose entsteht. Ein strengerer Vergleich der Dichte der verwendeten Hydratzellulose mit den Dichten der rekristallisierten Präparate zeigt indes, daß die Dichten bei fast allen Rekristallisaten um durchschnittlich 0,005—0,01 Einheiten höher liegen als die Dichte der Ausgangshydratzellulose; die Rekristallisate aus gemahlener Baumwolle scheinen etwas größere Werte als Zellwollrekristallisate zu geben.

Bemerkenswert ist ferner die Beobachtung, daß die Rekristallisation bei Benetzung mit Wasser eine eindeutige Funktion der Benetzungsdauer ist. Die Rekristallisationsgeschwindigkeit ist bei 100° etwa 2—4 mal größer als bei 20° (s. Abb. 3).

Zum Vergleich mit den Dichteänderungen bei Zellulose wurden die Dichten der niedermolekularen Kohlenhydrate Rohrzucker, Zellobiose und Traubenzucker vermessen (vgl. Tab.4).

Der Dichteabfall beim Mahlen von Rohrzucker und Zellobiose entspricht etwa dem der Zellulose, während beim Traubenzucker

[4]) J. Gundermann Kolloid-Z. 99, 142 (1942) findet eine ähnliche Mühlencharakteristik beim Feinmahlen von Rohrzucker aus kalorischen Daten.

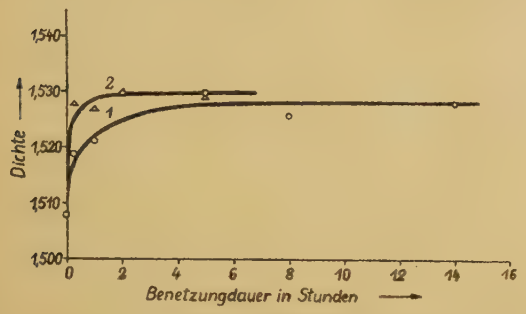


Abb. 3 Dichte von gemahlener Zellulose beim Benetzen mit Wasser von 20° (Kurve 1) und 100° (Kurve 2) in Abhängigkeit von der Benetzungsdauer

Tabelle 4

Dichte von Rohrzucker und Traubenzucker in Abhängigkeit von der Mahldauer

Substanz	Mahldauer in Stunden	Dichte bei 20°C
Rohrzucker	0	1,588
	2	1,576
	8	1,550
	12	1,547
	20	1,547
	geschmolzen	1,517
Zellobiose	0	1,536
	5	1,523
	10	1,523
Traubenzucker	0	1,560
	2	1,560
	8	1,561

keine Dichteänderung gefunden wird. Dieser Befund stimmt mit den früheren röntgenographischen und kalorimetrischen Daten an Rohr- und Traubenzucker[5]) überein, nach denen zwar Rohrzucker verformt, Traubenzucker dagegen beim Mahlen unverändert bleibt.

Fehlermöglichkeiten in der Bestimmung der Volumenänderung beim Mahlen.

Die Dichtemessungen an mechanisch modifizierten Zellulosen nach der Schwebemethode in CCl_4 und nach der dilatometrischen Methode in Hg führen größenordnungsmäßig auf die gleiche Volumenänderung beim Mahlen.

Erwartungsgemäß ist der absolute Wert der Volumendilatation bzw. -Kontraktion bei der exakten Dichtemessung in CCl_4 (ca. 1%) geringer als bei der Messung in Hg (ca. 3%). Bei der dilatometrischen Messung überlagert sich der Volumenkontraktion der Mahlpräparate eine scheinbare Kontraktion, die durch das Eindringen von Quecksilber in größere Hohlräume der Substanzen beim Erwärmen verursacht wird[6]).

In neuerer Zeit bezweifeln verschiedene Autoren den objektiven Wert der Dichtemessung von Zellulose in CCl_4, indem sie darauf hinweisen, daß bei Wahl verschiedener Meßflüssigkeiten wie Wasser, Alkohole, Toluol, Benzin, Paraffin usw. verschiedene Dichten gefunden werden. Lauer[7]) glaubt z. B., daß die Dichteangabe bei Zellulosefasern und anderen ähnlich gebauten Körpern einen physikalischen Sinn nur für das System Körper-Medium habe. Wir glauben, daß diese Auffassung zu stark verallgemeinert. Voraussetzung für die Dichtemessung ist einerseits, daß die umgebende Pyknometer- oder Schwebeflüssigkeit nicht unter Quellung in das feste Medium eindringt. Die den Festkörper umgebende Flüssigkeit muß also chemisch völlig inert sein. Diese Bedingung ist für Zellulose z. B. nicht erfüllt bei Säuren, Laugen und einigen Alkoholen. Andererseits ist die wahre Dichte einer Festsubstanz nur bestimmbar, wenn die Flüssigkeit in die Poren, die molekulare Dimensionen übersteigen, eindringen kann; dies ist bei hochviskosen, nicht benetzenden Flüssigkeiten wie z. B. Paraffin oder Amylalkohol nicht der Fall. Die Zahl der für die Dichtemessungen von Festkörpern geeigneten Flüssigkeiten ist daher zumindest bei Präzisionsmessungen an organischen Stoffen eng begrenzt. Bei Zellulose erscheinen Hexan, Benzol, Toluol und Tetrachlorkohlenstoff am geeignetsten; Messungen der Dichte von Zellulosefasern in diesen Medien ergeben demgemäß übereinstimmende Werte.

III. Diskussion der Ergebnisse

1. Dichte und Kristallinitätsgrad

Nach Untersuchungen von Tamman sowie Biltz und Mitarbeitern sind niedermolekulare, organische Stoffe im glasig erstarrten, amorphen Zustand weiträumiger als im kristallinen Zustand. Insbesondere bei den von der Kugelform stärker abweichenden Molekülen wie bei den höheren Gliedern der aliphatischen, homologen Reihen hat Biltz[8]) eine relativ große Volumendifferenz zwischen kristalliner und amorpher Formart gefunden. Es ist leicht vorstellbar, daß bei Kettenmolekülen eine orientierte Packung weniger Platz als eine regellose benötigt, während die Dichteunterschiede zwischen kristalliner und amorpher Phase bei kugelförmigen Molekülen vernachlässig-

[5]) E. Steurer, unveröffentlicht.

[6]) Derartige Effekte findet man auch bei anderen Systemen. Zelluloseazetat zeigt z. B. in Isoamylalkohol nach dem Erwärmen des Systems auf 70° einen höheren Dichtewert als vor dem Erwärmen. F. Fortess, Text. Res. J. 19, 23 (1949).

[7]) K. Lauer und U. Westermann, Kolloid-Z. 107, 89 (1944).

[8]) W. Biltz, W. Fischer und E. Wünnenberg, Z. phys. Chem. (A) 151, 13 (1930).

bar klein werden können. Es ist daher zu erwarten, daß die Dichte bei Substanzen mit Kettenmolekülen wie der Zellulose ein empfindliches Maß für den jeweiligen Ordnungszustand darstellt. Änderungen im Ordnungszustand der Zellulose werden sich demgemäß in entsprechenden Dichteänderungen wiederspiegeln, derart, daß eine Erniedrigung des kristallinen Anteils mit einem Abfall der Dichte und eine Erhöhung des kristallinen Anteils mit einem Anstieg der Dichte verknüpft sind. Kennt man die Dichte der ideal geordneten und der ideal ungeordneten Phase, so läßt sich der Ordnungsgrad für alle Zwischenzustände aus den jeweilig gemessenen Dichten quantitativ ableiten.

Dichte der kristallinen Zellulose: Die Dichte der kristallinen Phase der Zellulose ergibt sich unabhängig von speziellen Voraussetzungen über den jeweiligen Ordnungszustand der Präparate aus den röntgenographisch bestimmbaren Abmessungen der Elementarzelle. Sie beträgt nach den zuverlässigsten Literaturdaten für native Zellulose $1{,}59_2$ und für Hydratzellulose $1{,}58_3$; die Werte sind auf etwa ½% genau, so daß die 3. Dezimale nicht mehr sicher ist. Für die folgenden Betrachtungen rechnen wir mit einem mittleren Dichtewert für kristalline Zellulose von 1,588.

Dichte der amorphen Zellulose: Die Dichte der amorphen Zellulose ist bisher nicht mit gleicher Sicherheit wie die der kristallinen Zellulose bestimmbar. P. H. Hermans[9]) hat diesen Wert aus Dichtemessungen von Biltz[10]) an kristallinem und amorphem Butylalkohol abzuschätzen versucht unter Zugrundelegung der Annahme, daß der prozentuale Dichteunterschied von amorpher und kristalliner Phase bei Butylalkohol und Zellulose gleich sei. Hermans errechnet für amorphe Zellulose einen Wert von $\varrho = 1{,}497$. Bereits aus den Angaben von Biltz über das Anwachsen der Dichtedifferenz mit steigender Kettenlänge geht hervor, daß der Hermans'sche Wert zu hoch sein dürfte. Eine wesentlich niedrigere Dichte von $\varrho = 1{,}35$ errechnen Lauer und Westermann[11]) aus Sorptionsversuchen, ohne indes anzugeben, auf welchem Wege sie diesen Wert ermittelt haben.

Ein unabhängiger Weg zur Bestimmung der Dichte der amorphen Zellulose ergibt sich aus dem Zusammenhang der Dichte mit dem aus kalorischen Daten bestimmbaren „Verformungsfaktor" der Zellulose, der im folgenden kurz angegeben sei. Der Verformungsfaktor ist ein quantitatives Maß für die Größe der mechanischen Verformung und ist definiert durch das Verhältnis der Kristallisationswärme des vermahlenen zur Kristallisationswärme des amorphen Stoffes. Nimmt man an, daß sich der maximale Energieunterschied zwischen geordnetem und ungeordnetem Zustand annähernd durch die Schmelzwärme (S) wiedergeben läßt, und setzt man für die Kristallisationswärme die beim Benetzen oder Lösen der Mahlsubstanz freiwerdende Rekristallisationswärme (R) ein, so wird der jeweilige Verformungszustand durch

$$V_f = \frac{R}{S} \qquad (3)$$

charakterisiert.

Der Verformungsfaktor bewegt sich zwischen den Grenzen $V_f = 0$ für die ungemahlene Zellulose und $V_f = 1$ für die amorphe Phase. Da nach Kenntnis von V_f für gemahlene Zellulose in der Funktion $V_f = \varphi(\varrho)$ 2 Wertepaare bekannt sind, ($V_f = 0, \varrho = 1{,}521$ ungemahlene Hydrat-Zellulose; $V_f = 0{,}29$—$0{,}36$, $\varrho = 1{,}509$ gemahlene Zellulose) läßt sich die unbekannte Dichte der amorphen Zellulose bei Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen V_f und ϱ für $V_f = 1$ extrapolieren. Die Dichte der amorphen Zellulose ergibt sich aus den angegebenen V_f und ϱ-Werten zu $\varrho = 1{,}482$—$1{,}489$ (s. Abb. 4)[12]).

Da die Genauigkeit der für die amorphe Zellulose angegebenen Dichtewerte empfindlich von der Art der Extrapolation abhängt, sei kurz untersucht, inwieweit eine lineare Extrapolation auf den Zustand idealer Unordnung erlaubt ist.

Der experimentelle Beweis für den linearen Verlauf des Verformungsfaktors in Abhängigkeit von der Dichte läßt sich bei Rohrzucker erbringen. Bei Rohrzucker ist im Gegensatz zur Zellulose auch die Dichte des amorphen Präparates meßbar. Aus Abb. 5 erkennt man, daß die V_f-Werte für kristallinen, gemahlenen und amorphen Zucker annähernd auf einer Geraden liegen. Rechnerisch läßt sich die Beziehung zwischen Verformungsfaktor und Dichte wie folgt ableiten:

[9]) P. H. Hermans, Contribution to the Physics of Cellulose Fibres (Amsterdam u. New York 1946).

[10]) W. Biltz u. Mitarbeiter, loc. cit.

[11]) K. Lauer und U. Westermann, loc. cit.

[12]) Gelegentlich finden sich in der Literatur Angaben über Dichten von Zellulosefasern, die weit unterhalb der Dichte der amorphen Zellulose liegen; z. B. gibt Moll, loc. cit., für Vistra XT, also bei einer Faser mit gut ausgebildetem Röntgendiagramm, $\varrho = 1{,}480$ an; es ist anzunehmen, daß derartig niedrige Werte durch die Porosität der Präparate bedingt sind.

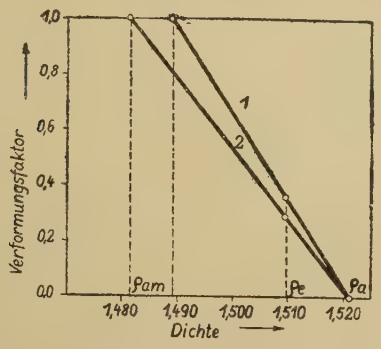


Abb. 4 Verformungsfaktor von Zellulose als Funktion der Dichte. (Kurve 1: V_f von gemahlener Zellulose 0,36; Kurve 2: $V_f = 0{,}29$; ϱ_a, ϱ_e, ϱ_{am}: Dichten von Hydrat-Zellulose gemahlener und amorpher Zellulose)

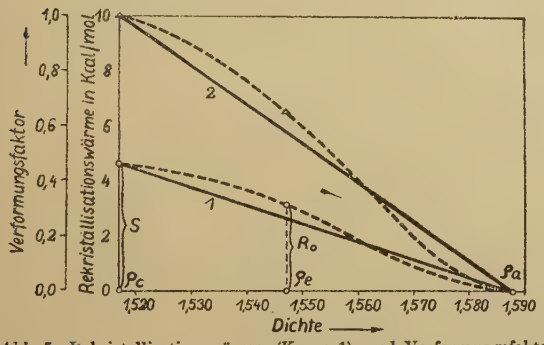


Abb. 5 Rekristallisationswärme (Kurve 1) und Verformungsfaktor (Kurve 2) von Rohrzucker als Funktion der Dichte. (ϱ_a, ϱ_e, ϱ_s Dichten von kristallinem, gemahlenem und geschmolzenem (amorphem) Zucker; R_0 Rekristallisationswärme von gemahlenem Zucker, S Schmelzwärme von Zucker.)

Der Zusammenhang zwischen Rekristallisationswärme und Dichte ist angenähert durch eine lineare Funktion nach Gl. (4) oder (4a) darstellbar:

$$R = -\frac{R_0}{(\varrho_a - \varrho_e)} \cdot (\varrho - \varrho_s) + S \qquad (4)$$

oder

$$R = -\frac{S}{(\varrho_a - \varrho_s)} \cdot (\varrho - \varrho_s) + S \qquad (4a)$$

in der R_0 die Rekristallisationswärme und ϱ_e die Dichte des vermahlenen Zuckers, ϱ_a die Dichte des unvermahlenen, ϱ_s die Dichte des geschmolzenen und S die Schmelzwärme des Zuckers bedeuten. Die Beziehung stellt nur eine 1. Näherung dar, da streng genommen die Abhängigkeit von R nach einer s-förmigen Kurve verlaufen muß, die für ϱ_s asymptotisch in den Wert der Schmelzwärme übergeht und für ϱ_a entsprechend gegen Null verläuft. (Vgl. die gestrichelte Kurve in Abb. 5[12a]). Setzt man Gl. (4a) in die Definitionsgleichung des Verformungsfaktors ein, so ergibt sich

$$V_f = \frac{R}{S} = \frac{S - S \cdot \dfrac{(\varrho - \varrho_s)}{(\varrho_a - \varrho_s)}}{S} = 1 - \frac{(\varrho - \varrho_s)}{(\varrho_a - \varrho_s)} \qquad (5)$$

oder

$$V_f = -\frac{\varrho}{(\varrho_a - \varrho_s)} + \frac{\varrho_a}{(\varrho_a - \varrho_s)} \qquad (5a)$$

V_f ist also eine lineare Funktion der Dichte.

[12a]) Der Verlauf von R ist zwischen $\varrho = 1{,}547$ bis 1,583 experimentell prüfbar.

Der Verformungsfaktor wurde früher aus R≈1 kcal und S für das Grundmolekül β-Glukose von 5—5,5 kcal/Mol zu ca. 0,2 bestimmt. Nach neueren Messungen der Benetzungswärme von gemahlener Hydratzellulose in Wasser[13]) ist R ca. 1,6 kcal/Mol und V_f danach ca. 0,3.

Aus dem Anstieg der Dichten von gemahlener Zellulose beim Benetzen mit Wasser von 20° (s. Abb. 3) geht hervor, daß der Rekristallisationsprozeß bei dieser Temperatur etwa 4 Std. dauert; die von Steurer nach einfacher Meßmethodik über einen Zeitraum von nur ½ Std. ermittelten Benetzungswärmen (0,65—1,2 kcal/Mol) haben daher zu geringe Werte ergeben; bei diesen Messungen ist nur der Teil der beim Benetzen frei werdenden Energie meßtechnisch erfaßt worden, der dem steilen Anstieg der Dichtekurve entspricht. Da der Zuwachs an Rekristallisationswärme dem Dichtezuwachs proportional ist (vgl. Gl. 4), erhöht sich der Wert von 1,2 kcal um 40—50%, so daß für die Rekristallisationswärme der gemahlenen Zellulose etwa 1,6—1,8 kcal/Mol resultieren. Dieser Wert stimmt mit seiner unteren Grenze mit dem von Hermans und Weidinger gemessenen Wert überein. Der Verformungsfaktor der Hydratzellulose liegt danach zwischen $V_f = 0{,}29$—0,36.

Nach Kenntnis der Dichte von amorpher und kristalliner Phase läßt sich der mengenmäßige Anteil der kristallinen Bereiche an der Gesamtsubstanz, der Kristallinitätsgrad (in %), aus den jeweiligen Dichten der ungemahlenen, gemahlenen und rekristallisierten Zellulosen ermitteln.

Kristallinitätsgrad von mechanisch modifizierten Zellulosen.

Den Zusammenhang zwischen mittlerer Dichte und Kristallinitätsgrad zeigt folgende Überlegung: Wiegt eine bestimmte Menge von Zellulose G Gramm und ist der Kristallinitätsgrad gleich α, so sind die Anteile an kristalliner und amorpher Substanz gegeben durch

$$G_1 = \alpha \cdot G \quad \text{und} \quad G_2 = G - \alpha \cdot G = G \cdot (1 - \alpha) \qquad (6)$$

Weiterhin bestehen die Beziehungen

$$G_1 = V_1 \cdot \varrho_1 \qquad G = (V_1 + V_2) \cdot \varrho_m$$

sowie (7)

$$G_2 = V_2 \cdot \varrho_2 \qquad G = G_1 + G_2$$

worin V_1, V_2 die den Dichten ϱ_1, ϱ_2 entsprechenden Volumina und ϱ_m die mittlere Dichte bedeuten. Für ϱ_m ergibt sich dann:

$$\varrho_m = \frac{G}{V_1 + V_2} = \frac{G}{\dfrac{\alpha \cdot G}{\varrho_1} + \dfrac{G - \alpha \cdot G}{\varrho_2}} \qquad (8)$$

oder

$$\varrho_m = \frac{1}{\alpha \cdot \left(\dfrac{1}{\varrho_1} - \dfrac{1}{\varrho_2}\right) + \dfrac{1}{\varrho_2}} \qquad (9)$$

bzw.

$$\alpha = \frac{\varrho_1}{\varrho_m} \cdot \frac{(\varrho_2 - \varrho_m)}{(\varrho_2 - \varrho_1)} \qquad (10)$$

[13]) P. H. Hermans u. A. Weidinger, J. Am. chem. Soc. **68**, 2547 (1946).

Die Gleichung gibt für $a = 0 \rightarrow \varrho_m = \varrho_2$

und für $a = 1{,}0 \rightarrow \varrho_m = \varrho_1$

Für nahe beieinanderliegende Werte ϱ_1 und ϱ_2 ist ϱ_m praktisch eine lineare Funktion des Kristallinitätsgrades.

Es ist vorteilhaft, die mittleren Dichten nach Gl. (9) als Funktion des Kristallinitätsgrades graphisch darzustellen (s. Abb. 6). Durch Interpolation werden für die jeweiligen ϱ-Werte der Zellulose die Kristallinitätsgrade erhalten.

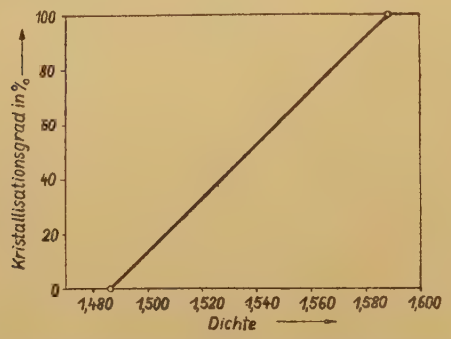


Abb. 6 Kristallinitätsgrad von Zellulose in Abhängigkeit von der Dichte

Aus den in Tab. 5 angegebenen Kristallinitätsgraden der unvermahlenen und mechanisch modifizierten Zellulose ergibt sich für Baumwolle beim Mahlen ein Abfall der Kristallinität von $a = 71\%$ auf 22% und bei Zellwolle von 35 auf 24%. Der Fehler in der Bestimmung des Kristallinitätsgrades beträgt etwa $\pm 4\%$. Die gemahlene Zellulose weist also, obwohl Röntgeninterferenzen nicht mehr beobachtet werden, noch einen verhältnismäßig hohen Ordnungsgrad auf.

Der Angabe des Kristallinitätsgrades liegt im Falle der ungemahlenen und gemahlenen Zellulose ein Wesensunterschied im Ordnungszustand zugrunde. Der a-Wert von ungemahlener Baumwolle und Zellwolle sagt aus, daß etwa 70 bzw. 35% an kristallinen und 30 bzw. 65% an amorphen Bereichen vorhanden sind; bei gemahlener Zellulose ist dagegen der Prozentsatz an unveränderten kristallinen Bereichen nach dem Röntgenbild praktisch gleich Null; der a-Wert von 22—24% gibt nicht den Prozentgehalt an noch vorhandenen kristallinen Bereichen an, sondern ist als Maß für die nach der mechanischen Verformung noch erhaltene Kettenorientierung anzusehen.

Beim Benetzen der gemahlenen Zellulose mit Wasser oder beim Erhitzen steigt a durch Rekristallisation von 22—24% auf 38—49%. Der Kristallinitätsgrad der rekristallisierten Präparate ist damit um 3—14% höher als der a-Wert der verwendeten Zellwolle. Die Kristallinität der Hydratzellulose läßt sich gegenüber der Kristallinität von normaler Zellwolle um einen merklichen Betrag, im vorliegenden Fall maximal um 14%, steigern. Diese Beobachtung ist von Interesse im Hinblick auf die Versuche, den Kristallinitätsgrad von Zellulose im Faserverband zu beeinflussen[14]) und gegebenenfalls dadurch den Gebrauchswert der Faser zu erhöhen.

Tabelle 5

Dichte und Kristallinität von gemahlener und rekristallisierter Baumwolle und Zellwolle

Substanz	Nr.	Mahldauer in Stunden	Temperatur u. Zeit d. Rekristallisat. °C	Stunden	Dichte ϱ bei 20°	Kristallinitätsgrad a in %
Baumwolle	1	0			1,558	71
		1			1,530	43
	2	2			1,515	29
	3	5			1,509	22
	4	5	20°	1/4	1,519	33
	5			5	1,530	43
	6			15	1,528	41
	7		100°	1/4	1,528	41
	8			5	1,529	42
	9	8	20°	5	1,536	49
Zellwolle	10	0			1,521	35
	11	5			1,510	24
	12	5	20°		1,524	38
	13		100°		1,526	40

2. Abschätzung eines mittleren Verformungsweges der Moleküle.

Aus der verschiedenen Raumbeanspruchung von ungemahlener und gemahlener nativer und Hydratzellulose ergeben sich in roher Abschätzung mittlere Verformungswege für das deformierte Molekülgitter.

Man erhält für die Molvolumina V_a und V_e ungemahlener und gemahlener Zellulose:

$$V_a = \frac{M_G}{\varrho_a} \qquad (10\,a)$$

$$V_e = \frac{M_G}{\varrho_e} \qquad (10\,b)$$

worin ϱ_a und ϱ_e die Dichten von ungemahlener und gemahlener Zellulose und M_G das Grundmolekulargewicht (Glukose) bedeuten. Da $\varrho_e < \varrho_a$, muß $V_e > V_a$ sein. Division durch die Loschmidt'sche Zahl $N_L = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ ergibt die scheinbare Raumbeanspruchung eines einzelnen Grundmoleküls vor und nach der Mahlung.

[14]) Die normalen Zellwollen des Handels zeigen nur geringe Unterschiede im Kristallinitätsgrad.

$$V'_a = \frac{1}{N_L} \cdot \frac{M_G}{\varrho_a} \qquad (11a)$$

$$V'_e = \frac{1}{N_L} \cdot \frac{M_G}{\varrho_e} \qquad (11b)$$

Unter der stark vereinfachenden Annahme einer kugelförmigen Raumbeanspruchung der Grundmoleküle errechnen sich aus (11a) und (11b) mittlere Teilchenradien für das Grundmolekül im unverformten und verformten Zustand nach Gl. (12) zu

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{1}{N_L} \cdot \frac{M_G}{\varrho}} \qquad (12)$$

Die Differenz der scheinbaren mittleren Teilchendurchmesser gibt uns ein Maß für den „mittleren Verformungsweg“:

$$\Delta s = 2r_e - 2r_a$$

Für native Zellulose und Hydratzellulose findet man $\Delta s = 0{,}09$ Å und 0,02 Å (s. Tab. 6).

Tabelle 6

Molvolumen, scheinbarer Durchmesser des Grundmoleküls und Verformungsweg bei Zellulose

Substanz	Molvolumen in cm³ V_a ungemahlen	V_e gemahlen	Scheinbarer Durchmesser des Grundmoleküls in Å 2ra ungem.	2re gem.	Verformungsweg Δs in Å
native Zellulose	103,9	107,5	6,88	6,97	0,09
Hydratzellulose	106,5	107,3	6,95	6,97	0,02

Der einfache, Gl. (12) zugrunde liegende Ansatz kann durch weitere Näherungen verfeinert werden und zwar durch Berücksichtigung des Kristallinitätsgrades und der anisotropen Ausdehnung beim Mahlen.

Verformungsweg und Kristallinitätsgrad.

Eine ideal amorphe Substanz kann beim Mahlen keine weitere zu stabiler Verformung führende Energie aufnehmen; damit ist auch eine weitere Volumendilatation ausgeschlossen. Wird ein Stoff vermahlen, der wie Zellulose sowohl aus kristallinen als auch aus amorphen Anteilen zusammengesetzt ist, so wird die Mahlenergie von dem kristallinen Teil des Stoffes aufgenommen. Wenn auch anzunehmen ist, daß der Idealfall völliger Amorphie für die ungeordneten Bereiche bei Zellulose nicht erfüllt ist, so wird man doch den Schluß ziehen können, daß die beobachtete Erhöhung der Verformungsenergie und die Volumendilatation im wesentlichen durch die Änderungen im Ordnungszustand der kristallinen Bereiche verursacht wird. Bei einer Berechnung des Verformungsweges aus der Volumendilatation ist daher der jeweilige Kristallinitätsgrad des ungemahlenen Präparates einzusetzen.

Beträgt der Kristallinitätsgrad der Faser α %, so enthält ein Mol Zellulose $z_{Kr} = \alpha \cdot N_L$ Grundmoleküle im Kristallverband und $z_A = N_L - \alpha \cdot N_L = N_L \cdot (1 - \alpha)$ Grundmoleküle in den amorphen Bereichen, wenn N_L die Loschmidt'sche Zahl bedeutet. Die Gesamtvolumina der beiden Anteile ergeben sich dann zu:

$$V_{Kr} = V' \cdot z_{Kr} \quad \text{und} \quad V_{am} = V'' \cdot z_A \qquad (13)$$

worin V' die scheinbare Raumbeanspruchung je eines Grundmoleküls nach der Verformung des kristallinen Bereiches und V'' die Raumbeanspruchung im amorphen Bereich darstellen.

Das Gesamtvolumen eines Mols gemahlener Substanz V_e ist dann:

$$V_e = V' \cdot z_{Kr} + V'' \cdot z_A$$

oder

$$V_e = V' \cdot \alpha \cdot N_L + V'' \cdot N_L \cdot (1 - \alpha) \qquad (14)$$

V'' kann in 1. Näherung gleich V'_a gesetzt werden; Man erhält dann:

$$V_e = V' \cdot \alpha \cdot N_L + V'_a \cdot N_L \cdot (1 - \alpha) \qquad (15)$$

daraus errechnet sich das Volumen des verformten Grundmoleküls im kristallinen Bereich zu

$$V' = \frac{V_e - V'_a \cdot N_L (1 - \alpha)}{\alpha \cdot N_L} \qquad (16)$$

Bei Berücksichtigung des Kristallinitätsgrades werden die Verformungswege $\Delta s = 0{,}12$ Å für native und $\Delta s = 0{,}05$ Å für Hydratzellulose gefunden.

Verformungsweg und Anisotropie der Volumenausdehnung

Die Verformungswege von 0,12 und 0,05 Å werden aus den Volumenänderungen beim Mahlen unter Annahme einer isotropen Ausdehnung der Zellulose gefunden. Bei Quellungsuntersuchungen mit NaOH, bei denen intramizellare Quellung beobachtet wird, findet man eine anisotrope Ausdehnung, die quer zur Längsachse erheblich größer ist als in Richtung der Längsachse. Es liegt daher der Gedanke nahe, die beim Mahlen beobachtete Volumendilatation ausschließlich auf die zur Faserrichtung senkrechte Ebene zu beziehen. Das Volumen des Grundmoleküls nach dem Mahlen läßt sich dann als Ellipsoid mit den Halbachsen r_a, r_x, r_x betrachten; darin sind r_a die Halbachse in Faserrichtung, r_x, r_x die Halbachsen in den beiden zu r_a senkrechten Richtungen. r_x läßt sich errechnen aus der Beziehung:

$$V' = \frac{4}{3} r_a \cdot r_x^2 \cdot \pi = \frac{4}{3} \cdot r_e^3 \cdot \pi; \qquad (17)$$

hieraus folgt:

$$r_x = \sqrt{\frac{r_e^3}{r_a}} \qquad (18)$$

Bei Annahme einer anisotropen Ausdehnung ergibt sich eine Erhöhung des nach (16) bestimmten Verformungsweges um 0,08 bzw. 0,04 Å, sodaß aus der Volumendilatation unter Berücksichtigung von Kristallinitätsgrad und anisotroper Ausdehnung die mittleren Verformungswege

$\Delta s = 0{,}20$ Å für native und

$\Delta s = 0{,}09$ Å für Hydratzellulose

erhalten werden.

3. Abschätzung der Größe der verformenden Kräfte und der Verformungsspannung

Aus der Volumendilatation, dem Verformungsweg und der Kristallisationswärme gemahlener Zellulose kann man die Größe der verformenden Kräfte und die Verformungsspannung nach zwei voneinander unabhängigen Wegen abschätzen. Dadurch ist es möglich zu prüfen, inwieweit die für die Berechnung des Verformungsweges gewählten Voraussetzungen zutreffen.

a) Abschätzung der Verformungsspannung aus der bei der Mahlung geleisteten Volumenarbeit.

Der bei der Rekristallisation erfolgende Kontraktionsvorgang leistet eine Volumenarbeit von der Größe

$$A = -\int_{V_e}^{V_{e_R}} P_V \cdot dV \qquad (19)$$

wobei V_e das Volumen der gemahlenen Zellulose, V_{e_R} das nach der Rekristallisation erzielte Volumen und P_V den Verformungsdruck darstellen. Bei konstant wirkendem Kontraktionsdruck ergibt die Integration $A = P_V (V_e - V_{e_R})$.

Die bei der Kontraktion geleistete Arbeit ist andererseits gleich der bei der Rekristallisation freiwerdenden Wärmemenge $R = m \cdot c \cdot \Delta t$, worin m die Masse, c die spezifische Wärme der Zellulose und Δt die bei der Rekristallisation auftretende Temperaturerhöhung bedeuten, daher

$$J \cdot m \cdot c \cdot \Delta t = P_V \cdot (V_e - V_{e_R}) \qquad (20)$$

worin J das mechanische Wärmeäquivalent ist. Daraus folgt:

$$P_V = J \cdot m \cdot c \cdot \Delta t \cdot \frac{1}{V_e - V_{e_R}} = J \cdot R \cdot \frac{1}{V_e - V_{e_R}}; \qquad (21)$$

nach der Kontinuitätsgleichung

$$V_e \cdot \varrho_e = V_{e_R} \cdot \varrho_{e_R} = M_G \qquad (22)$$

(M_G = Grundmolekulargewicht der Zellulose)

wird

$$V_e = V_{e_R} \cdot \frac{\varrho_{e_R}}{\varrho_e};$$

durch Einsetzen in (21) erhält man:

$$P_V = J \cdot R \cdot \frac{1}{V_{e_R}} \cdot \frac{1}{\frac{\varrho_{e_R}}{\varrho_e} - 1}$$

nun ist aber nach Gleichung (22)

$$V_{e_R} = \frac{M_G}{\varrho_{e_R}};$$

Wir setzen den Ausdruck für V_{e_R} in die Gleichung für P_V ein und erhalten dann:

$$P_V = J \cdot R \cdot \frac{1}{M_G} \cdot \frac{\varrho_{e_R}}{\frac{\varrho_{e_R}}{\varrho_e} - 1} \qquad (23)$$

da nach Gleichung (22)

$$V_{e_R} = V_e \cdot \frac{\varrho_e}{\varrho_{e_R}}$$

so ergibt sich durch Einsetzen in Gl. (21) für P_V auch:

$$P_V = J \cdot R \cdot \frac{1}{M_G} \cdot \frac{\varrho_e}{1 - \frac{\varrho_e}{\varrho_{e_R}}} \qquad (23\,a)$$

Die Gleichung enthält nur experimentell bestimmte Größen. Aus R = 1700 cal/Grundmol, $M_G = 162$ gr, J = 42722 $\frac{\text{cm} \cdot \text{g}}{\text{cal}_{15°}}$, $\varrho_e = 1{,}508$ g/cm³ und $\varrho_{e_R} = 1{,}529$ g/cm³ ergibt sich der Kontraktionsdruck zu:

$$P_V = 480 \text{ kp/mm}^2$$

Der Kontraktionsdruck ist seiner absoluten Größe nach gleich dem Verformungsdruck.

Den Gleichungen (23) bzw. (23a) liegt die Annahme eines während der Rekristallisation konstant wirkenden Kontraktionsdruckes zugrunde. Eine bessere Näherung erreicht man durch Annahme eines sinusförmigen Verlaufs des Druckes mit dem Volumen. Aus der Theorie des Schmelzvorganges von festen Körpern ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Druck und Volumen eine schwach asymmetrische, glokkenförmige Kurve[15]), deren mathematische Darstellung relativ kompliziert ist und die

[15]) K. Schäfer, Z. Elektrochem. **52**, 243 (1948). Der Druckverlauf ist für den Rekristallisationsvorgang nicht völlig mit dem Verlauf des Desorientierungsdruckes vergleichbar, da die Rekristallisation nicht freiwillig vor sich geht, sondern eine endliche Aktivierungsenergie benötigt.

für den vorliegenden Fall durch eine sinusförmige Kurve ersetzt werden kann. Einer solchen Bedingung genügt der Ansatz

$$P_V = P_{V_0} \cdot \sin \frac{\pi \cdot V}{\Delta V}$$

worin P_{V_0} den Maximalwert des Druckes darstellt. Da der Mittelwert des Druckes über eine Halbperiode der Sinusfunktion gleich dem Scheitelwert P_{V_0} dividiert durch $\pi/2$ ist, so ergibt sich

$$P_{V_0} = P_V \cdot \frac{\pi}{2}$$

Danach ist der Kontraktionsdruck 754 kp/mm².

b) Abschätzung der Verformungsspannung aus dem Verformungsweg.

Die Verformungsarbeit pro Molekül ist:

$$A' = \int_{s=0}^{s=\Delta s} K \cdot ds \qquad (24)$$

bei sinusförmigem Verlauf der Kraft mit dem Wege wird:

$$A' = \int_{s=0}^{s=\Delta s} K_0 \cdot \sin \frac{\pi \cdot s}{\Delta s} ds \qquad (25)$$

wenn man $K = K_0 \cdot \sin \frac{\pi \cdot s}{\Delta s}$ setzt.

Hieraus folgt

$$K_0 = \frac{A' \cdot \pi}{2 \cdot \Delta s} \qquad (26)$$

und da die mittlere Verformungsarbeit pro Molekül bei ausschließlicher Verformung der kristallinen Bereiche den Wert

$$A' = \frac{A}{a \cdot N_L}$$

annimmt, so ist die verformende Kraft

$$K_0 = \frac{A \cdot \pi}{a \cdot N_L \cdot 2 \cdot \Delta s} \qquad (27)$$

Aus A = 72627 cm · kg (Rekristallisationswärme für Hydratzellulose = 1,7 kcal/Grundmol), $\Delta s = 0{,}09$ Å und $a = 35\%$ errechnet sich nach (27): $K_0 = 5{,}98 \cdot 10^{-10}$ Kilopond.

Bezieht man die verformende Kraft auf die Fläche eines Grundmoleküls $F = 0{,}32 \cdot 10^{-12}$ mm², so erhält man die Verformungsspannung σ zu

$$\sigma = \frac{K}{F} = 1870 \text{ kp/mm}^2 \qquad (28)$$

c) Vergleich der aus Volumenarbeit und Verformungsweg berechneten Druckspannungen.

Nach Berechnungen von Hess, Steurer und Fromm[16]) erreicht der Wert für die Trennspannung einer Hauptvalenzbindung in einer Zellulosekette rund 3100 kp/mm². Die aus dem Verformungsweg und der Volumenarbeit gemahlener Zellulose abgeschätzten Verformungsspannungen von 480—1870 kp/mm² liegen erwartungsgemäß unter diesem Wert und halten sich in der Größenordnung von Nebenvalenzkräften.

Der aus der Volumenarbeit berechneten Druckspannung von 480—754 kp/mm² liegen nur unmittelbar meßbare Größen (Dichte und Rekristallisationswärme) zugrunde, während in die Berechnung der Druckspannung aus dem Verformungsweg (1870 kp) spezielle Voraussetzungen über die Art der Verformung eingehen. Man wird daher eine Druckspannung von 500—800 kp/mm² als wahrscheinlichen Wert ansehen können. Aus der Diskrepanz der nach beiden Wegen berechneten Druckspannungen kann man weiter schließen, daß der über Gl. (18) berechnete Verformungsweg von 0,1—0,2 Å noch zu klein ist und etwa 0,2—0,3 Å betragen wird.

5. Die Größe des verformbaren Molekülsegmentes.

Der Verformungsweg der gemahlenen Zellulose von 0,2—0,3 Å zeigt, daß sehr geringe Atomversetzungen genügen, um zu den beobachteten Eigenschaftsänderungen mechanisch modifizierter Zellulose zu führen. Der Verformungsweg mittelt über die Weglängen sämtlicher Atome und erlaubt keine Aussage über die Verformbarkeit bestimmter Atome oder Atomgruppen. Wie frühere Untersuchungen gezeigt haben, hängt die Verformbarkeit von der Größe der zwischenmolekularen Kräfte und von der Molekülform ab; Stoffe mit geringen zwischenmolekularen Kräften oder symmetrischer Verteilung des Kraftfeldes der Moleküle werden beim Mahlen nicht verändert. Für organische Moleküle wird man demgemäß annehmen müssen, wenn man eine gegenseitige Verzerrung der durch Hauptvalenzen verbundenen Atome ausschließt, daß eine stabile Verformung erst oberhalb einer bestimmten Molekülgröße einsetzt. Bei Makromolekülen sind im allgemeinen nur Molekülteile verformbar, während die Moleküle als Ganzes ihre Schwerpunktslage nicht verändern. Für Zellulose konnte z. B. bewiesen werden, daß die mechanische Verformung auf einer unregelmäßigin Lage- und Orientierungsänderung von Molekülsegmenten beruht. Die Größe dieser Segmente hängt außer von den zwischenmolekularen Kräften von der innermoleku-

[16]) K. Hess, E. Steurer u. H. Fromm, Kolloid-Z. 98, 290 (1942).

laren sterischen oder energetischen Behinderung der Beweglichkeit ab. Bei Zellulose kann man eine sterisch nur wenig behinderte Drehbarkeit um die glukosidischen Sauerstoffbrücken über etwa 270° annehmen[17]; das verformbare Kettensegment könnte danach aus dem Grundmolekül Glukose oder höheren Multipla dieser Einheit (Zellobiose, Zellotriose usw.) bestehen. Untersucht man den Zusammenhang von Verformbarkeit und zwischenmolekularen Kräften bei den der Zellulose entsprechenden niedermolekularen Kohlenhydraten, Glukose und Zellobiose, so findet man bei Zellobiose ein Verschwinden des Röntgendiagramms sowie eine Verminderung der Dichte, während das Gitter der Glukose auch bei längerem Mahlen (unter den in der Schwingmühle vorgegebenen Temperaturbedingungen) unverändert bleibt. Diese Beobachtung könnte zu der Vermutung Anlaß geben, daß das verformbare Molekülsegment aus mindestens 2 Glukoseeinheiten bestehen müsse. Erst weitere Versuche werden entscheiden, ob dies der Fall ist oder ob nicht bereits die Glukosegrundmoleküle der Zellulose die mechanisch verformbaren Kettenglieder darstellen.

[17]) P. H. Hermans, Kolloid-Z. 102, 169 (1943).

Zusammenfassung:

Die Dichten von ungemahlener, in der Schwingmühle gemahlener und rekristallisierter Zellulose wurden gemessen. Die Dichte von Zellulose vermindert sich beim Mahlen von 1,558 (Baumwolle) bzw. 1,521 (Zellwolle) auf 1,509 und steigt nach dem Benetzen mit Wasser (von 20° und 100°) oder nach dem Erhitzen auf 180° wieder auf 1,520—1,536 an. Aus diesen Dichten ergeben sich unter Zugrundelegung der Dichte von kristalliner und der experimentell und rechnerisch abgeleiteten Dichte von amorpher Zellulose quantitative Angaben über den Ordnungszustand der verschiedenen Zellulosepräparate. Der prozentuale Anteil an kristallinen Bereichen beträgt danach bei Baumwolle 71%, bei Zellwolle 35%, bei gemahlener Zellulose 22—24% und bei rekristallisierter Zellulose 33—49%. (Fehlergrenze ± 4%). Durch Rekristallisation von gemahlener Zellulose läßt sich der Kristallinitätsgrad der Hydratzellulose bis zu 14% über den Wert bei normaler Zellwolle steigern. Aus der Differenz der Raumbeanspruchung von ungemahlener und gemahlener Zellulose wird der Verformungsweg der Moleküle beim Mahlen und die Verformungsspannung abgeschätzt.

Aus dem Institut der Imhausen-Forschung Wiesbaden

Neue Erkenntnisse über die hygroskopischen Eigenschaften und die Benetzbarkeit der Keratinsubstanz

Von O. Jacobi

Mit 13 Abbildungen

(Eingegangen am 19. September 1949)

Im Gegensatz zur bisherigen allgemeinen Auffassung ist das von allen löslichen Auflagerungen restlos befreite Keratin nicht hydrophiler, sondern hydrophober als im ursprünglichen Zustand. Es wird von reinem Wasser, welchem keine die Oberflächenspannung herabsetzenden Zusätze beigefügt sind, kaum benetzt. Die hygroskopischen Eigenschaften der Hornsubstanz hingegen werden durch die Befreiung von allen natürlichen und fremden Auflagerungen nur quantitativ, nicht aber qualitativ verändert, d. h. das nicht mehr benetzbare Keratin bleibt trotzdem hygroskopisch. Die Keratinsubstanzen sind physiologischerweise mit fett- und wachsartigen Stoffen imprägniert, außerdem sind sie aber noch mit Substanzen durchtränkt, welche in Wasser, in wasserlöslichen oder mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln löslich sind. Diese Stoffe sind in den genannten Lösungsmitteln unterschiedlich löslich und werden von Keratin festgehalten, weshalb sie sich auch z. B. auf normal gereinigter Wolle noch vorfinden. Im folgenden werden diese Substanzen als X-Stoffe bezeichnet. Sie sind stark hygroskopisch, setzen die Oberflächenspannung des Wassers herab und geben unter anderem positive Eiweißreaktionen. Über ihre genauere chemische Zusammensetzung, deren Aufklärung infolge der Komplexität der Gruppe schwierig ist, soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

Die X-Stoffe sind bis zu einem gewissen Grade in den Keratinfetten löslich. Sie werden auch bei der Extraktion z. B. der Rohwolle mit Fettlösungsmitteln bereits zum Teil mitgerissen. Leider werden sie bisher

bei der Aufarbeitung des Rohwollfetts zu Adeps lanae als Verunreinigung beseitigt. —

Den Keratinfetten verleihen sie eine gewisse Benetzbarkeit und täuschen nach deren Entfernung mit spezifischen Fettlösungsmitteln die Hydrophilie der Hornsubstanz vor. Schließlich stellen die X-Stoffe den seit langem gesuchten und in anderen Substanzen vermuteten physiologischen Regulierungsfaktor der Tegumente des tierischen Körpers für den natürlichen Wasseraustausch von innen nach außen und umgekehrt dar. Diese Funktion wird wiederum durch das Hautfett gepuffert. Fehlen oder ungenügendes Vorhandensein der X-Stoffe bedeutet medizinisch gesehen Krankheitszustand, technisch gesehen von der Norm abweichendes Material.

Durchaus möglich ist es, wie in späteren Versuchen gezeigt werden wird, künstlich, durch Extraktion der X-Stoffe, hydrophob gemachte Hornsubstanz oder durch X-Mangel von Natur aus zu hydrophobes Material mittels Imprägnierung mit X-Stoffen wieder hydrophil zu machen. So kann ohne Schwierigkeit Wolle durch geeignete Extraktion wasserabweisend oder durch geeignete Imprägnierung mit X-Stoffen leicht benetzbar gemacht werden.

Daß es sich bei den gefundenen X-Stoffen nicht um aus der Umwelt stammende Sekundärauflagerungen, sondern um physiologische, körpereigene Stoffe handelt, wird an der lebenden menschlichen Haut bewiesen, indem gezeigt werden kann, daß die Haut diese Stoffe nach Entfernung wieder produziert.

In späteren Arbeiten soll die Bedeutung der X-Stoffe für die Medizin, Textilchemie und Hygrometrie dargestellt werden.

Die hygroskopischen Eigenschaften der Keratinsubstanzen waren ihrer großen technischen Bedeutung wegen schon immer Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen.

Das 1783 von Saussure erfundene Haarhygrometer wurde bereits von V. Regnault[1]) einer kritischen Prüfung unterworfen. Regnault fand als günstigste Vorbehandlung für die Hygrometerhaare eine Entfettung mit Äther. In neuester Zeit hat E. Frankenberger[2]) zur Steigerung der Empfindlichkeit die Hygrometerhaare einem Walzprozeß unterworfen.

Filehne und Bieberfeld[3]) zeigten, daß die hygroskopischen Eigenschaften der Keratinsubstanzen gegenüber Wasser in Dampfform auch durch Imprägnierung mit Fetten im Prinzip nicht geändert werden, was die Versuche des Verfassers bestätigen. Die quantitative Wasserdampfaufnahme der Keratinsubstanz wird durch Imprägnierung jedoch in gewissen Grenzen beeinflußt. Für entbastete und nicht entbastete Seide findet v. Rhein[4]) dies ebenfalls.

Aus den hygroskopischen Eigenschaften des Keratins hat man stets den Schluß gezogen, die Hornsubstanz ist, wenn sie nur genügend entfettet wird, durch Wasser leicht benetzbar! — und — Das Keratinfett hat die Aufgabe, die Hornsubstanz vor zu starker Wasserbenetzung zu schützen! — Es ist ein weitverbreiteter Irrtum, daß Hygroskopizität und Benetzbarkeit eng miteinander verbunden, oder sogar identisch sein müssen. Das ist absolut nicht der Fall, denn es gibt sehr wohl hygroskopische Stoffe, welche jedoch in Wasser getaucht, nicht benetzt werden. Beispiele hierfür sind die oben erwähnten, mit Fett imprägnierten Keratinsubstanzen Filehnes und, wie wir später sehen werden, wasserdicht imprägnierte Wollgewebe. Es ist nämlich ein großer Unterschied, ob einer Substanz Wasser in Dampfform oder in flüssiger Form zur Aufnahme angeboten wird. —

Der obige Trugschluß führte zu der dort genannten Vorstellung über Aufgaben und Eigenschaften der Keratine und ihrer natürlichen Imprägnierung. In der biologischen Literatur vertreten beispielsweise H. Bab[5]), Linser[6]), Unna[7]), St. Rothmann[8]), Bürgi[9]), Liesegang[10]), H. Süllmann[11]), R. Jäger[12]) und E. Lehnartz[13]) immer wieder die Auffassung, daß das Keratin bzw. Hautfett dazu dient, das hygroskopische und damit leicht benetzbare Keratin vor Durchnässung zu schützen.

Aus der Textilliteratur seien Mattews-Anderen[14]) und E. Välko[15]) genannt, welche beide die Wollfasern oder Haare, wenn sie gereinigt und entfettet sind, als leicht benetzbar bezeichnen. Nach ihrer Ansicht ist eine schwere Benetzbarkeit von Fasern in allen Fällen durch das Vorhandensein von Verunreinigungen, die in der Mehrzahl der Fälle fettartiger Natur sind, bedingt.

Das Emulgiervermögen der Keratinfette für Wasser wird nun zur Erklärung des, insbesondere bei der Haut, notwendigen Wasseraustauschs von innen nach außen und umgekehrt herangezogen. Dabei ist auch in der wissenschaftlichen Literatur die Ansicht, die Hautfette vermöchten das Wasser wie ein Schwamm aufzusaugen, nicht selten. v. Czetsch-Lindenwald[16]) rügt diese Auffassung mit Recht sehr treffend. Die Keratinfette können bekanntlich nur Wasser, welches mechanisch in sie eingeknetet wird, in Emulsionsform festhalten. Ihre Wasseraufnahmefähigkeit ist also eine rein passive.

Ob außer den fett- und wachsartigen Stoffen der Hautimprägnierung für den Wasseraustausch oder andere physiologische Funktionen weitere Körpergruppen in Betracht kommen, hat man meines Wissens bisher nicht untersucht. Die nicht fett- bzw. wachsartigen Anteile der natürlichen Keratinimprägnierung sind lediglich gelegentlich analytisch identifiziert worden. So werden beispielsweise bei A. Jesionek[17]), David de Jonge[18]), V. Zimssen[19]) und Ullmann[20]) immer wieder folgende Stoffe genannt: Seifen, Eiweißkörper, Nucleine, Phosphatide, Cholin, Glykogen, Monosaccharide, Sulfate, Chloride, Phosphate, Silikate, Karbonate, Ammoniak, Mono- und Trimethylamin, Natron, Kalk, Magnesia, Tonerde, Eisen und oft Arsen.

Es scheint, daß die physiologische Bedeutung zumindest eines Teils dieser verschiedenen Stoffe durch die vorliegende Arbeit aufgeklärt wird. In dem mit X-Stoff bezeichneten, die Benetzbarkeit des Keratins verursachenden Stoffgemisch konnte nämlich bisher bereits ein Teil obiger Stoffe nachgewiesen werden.

Kurzer theoretischer Überblick

Sowohl die Theorie der hygroskopischen als auch der Benetzungsvorgänge an festen Körpern kann als bekannt vorausgesetzt werden. Es soll lediglich der grundlegende Unterschied zwischen Hygroskopizität und Benetzung hervorgehoben sein. Bei ersterer handelt es sich nämlich um eine Wechselwirkung zwischen fester und gasförmiger, bei letzterer aber zwischen fester und flüssiger Phase. Während die hygroskopischen Vorgänge an festen Körpern unsichtbar im Innern derselben ablaufen, spielen sich die Benetzungsvorgänge auf ihrer Oberfläche ab. Die Benetzung ist ja überhaupt als ein Gleichgewichtsvorgang der verschiedenen Oberflächenspannungen des festen Körpers und der Flüssigkeit aufzufassen. Sind die Kräfte, welche zwischen den Molekülen einer festen Substanz und derjenigen einer auf sie gebrachten Flüssigkeit wirken, größer als die zwischen den Einzelmolekülen der Flüssigkeit wirkenden Kräfte, findet Benetzung statt, indem sich die Flüssigkeit auf dem festen Körper ausbreitet. Im umgekehrten Falle bildet die Flüssigkeit Tropfen auf der Oberfläche der Festsubstanz und benetzt sie nicht.

Die Divergenz zwischen Hygroskopizität und Benetzbarkeit extrahierter Keratine gegenüber Wasser beruht wahrscheinlich auf dem unterschiedlichen Energieinhalt des Wasserdampfs gegenüber demjenigen des flüssigen Wassers und der Größenordnung der freien innermolekularen Anziehungskräfte des Keratinmoleküls.

Experimenteller Teil

Alle in nachstehenden Untersuchungen als extrahiert oder behandelt bezeichneten Proben sind entweder mehrere, mindestens 4 Stunden im Soxhlet mit 80%igem Alkohol, dann mit Äther oder umgekehrt oder mit destilliertem Wasser extrahiert worden. Aber auch kürzere Extraktionszeiten führen zu sichtbaren Erfolgen.

Die in der Tabelle 1 und den Kurven I bis III (Abb. 1 u. 2) zusammengefaßten Versuche zeigen, daß die hygroskopischen Eigenschaften der Keratinsubstanzen weder durch wasserabweisende Imprägnierung, noch durch Extraktion qualitativ verändert werden, obwohl eine gewisse quantitative Verschiebung festzustellen ist.

Methodik: Die vorher gleichmäßig bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Materialien werden in Wägegläschen eingewogen, und dann geöffnet in einen bereits 2 Tage vorher beschickten Wasserexsikkator bei 20° C eingestellt. Auf Einhaltung der Temperatur und stets gleichmäßiger relativer Feuchtigkeit von 95% im Exsikkator wird geachtet. Zu den einzelnen Wägungen werden die Wägegläschen geschlossen, schnell aus dem Exsikkator herausgenommen, gewogen und sofort wieder in die feuchte Kammer zurückgestellt.

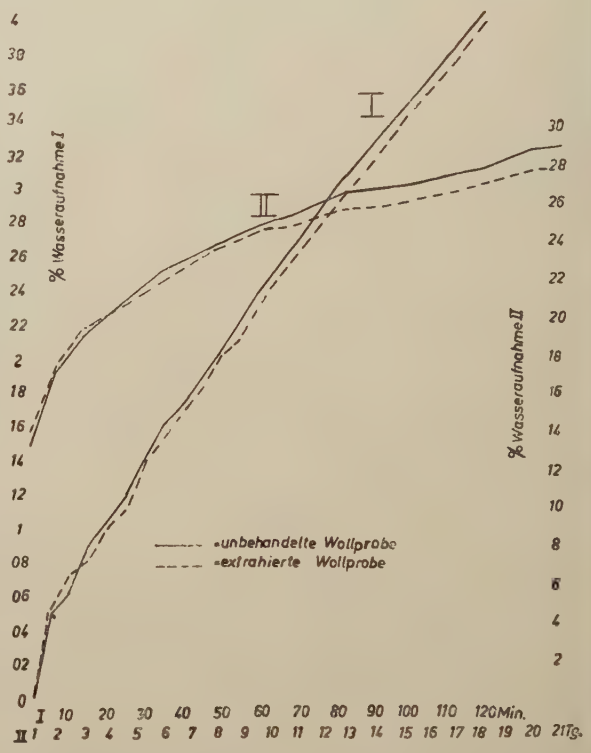

% Wasseraufnahme I
% Wasseraufnahme II
I
II
unbehandelte Wollprobe
extrahierte Wollprobe
I 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 Min.
II 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 Tg.

Abb. 1 Wasserdampfaufnahme unbehandelter und 4 Stunden mit Äther, dann 4 Stunden mit Alkohol extrahierter gestrickter Wollproben im wasserdampfgesättigten Raum (Wasserexsikkator). Versuchsanordnung wie oben
Auf der Abszisse sind die Zeiten, nach welchen gewogen wurde, auf der Ordinate die Gewichtszunahmen in % des Anfangsgewichts aufgetragen

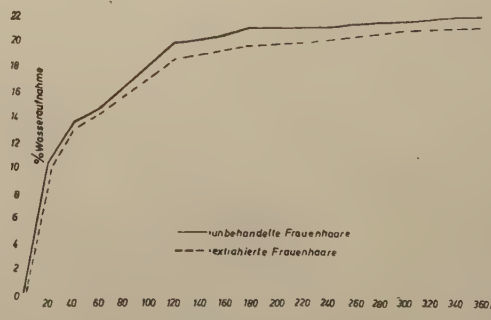

% Wasseraufnahme
unbehandelte Frauenhaare
extrahierte Frauenhaare
20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340 360 Minuten

Abb. 2 Wasserdampfaufnahme unbehandelter u. extrahierter menschlicher Haare im wasserdampfgesättigten Raum (Wasserexsikkator). Abszisse Zeit, Ordinate Wasserdampfaufnahme in % des Anfangsgewichts. Versuchsanordnung wie oben

Alle in dieser Arbeit aufgeführten Meßergebnisse stellen Mittelwerte aus je 10 Einzelmessungen dar.

Tabelle 1

Wasserdampfaufnahme von Wollgewebe in einem mit Wasserdampf gesättigten Raum (Wasserexsikkator)

Zeit der Einwirkung	unbehandelt	36h m. Äther 36h m. Alkohol extrahiert	wasserdicht imprägniert
1 Stunde	17,98%	18,81%	16,84%
36 Stunden	31,31%	32,05%	25,16%
288 Stunden	33,64%	34,00%	32,20%

Man sieht, die unbehandelten Gewebe weichen in ihrer Wasserdampfaufnahme von den extrahierten nur unwesentlich ab, während die wasserdichtimprägnierten etwas weniger aufnehmen; die Eigenschaft der Hygroskopizität gegen Wasserdampf ist jedoch auch hier nicht aufgehoben. Trotz der durch die Imprägnierung erzielten Hydrophobie sind die Proben noch hygroskopisch.

Die Kurven Abb. 1 erläutern, wie der Unterschied in der Wasserdampfaufnahme der unbehandelten und extrahierten Wolle deutlicher wird, wenn man die Aufnahme während der ersten zwei Stunden einerseits und zwischen dem 1. und 21. Tag andererseits beobachtet. Die Wägungen erfolgten dabei alle 10 Minuten bzw. täglich. Die Kurve I läßt deutlich erkennen: nachdem die behandelten Proben bis zur 15. Minute mehr Wasserdampf aufnehmen, kehrt sich das Bild um, und sie bleiben bis zur 120. Minute hinter den unbehandelten Proben zurück.

Ein ähnliches Bild zeigt die Kurve II. Bis zum 5. Tage nimmt die extrahierte Probe mehr Wasser auf, um dann bis zum 21. Tage unter die unbehandelte zu sinken. Diese Gegenüberstellung erhellt die Wichtigkeit der bereits von Filehne erhobenen Forderung, bei Messungen der hygroskopischen Eigenschaften auch die Zeit bis zur 1. bzw. 2. Stunde und die Zeit vom 1. Tage bis mindestens zum 20. Tage zu berücksichtigen. Erst bei einer Ausdehnung der Messungen nach unten und oben in dieser Art kann man tatsächlich Verschiebungen durch die Vorbehandlung des Materials feststellen.

Kurve III Abb. 2 bestätigt ebenfalls die Richtigkeit jener Forderung. Gleichzeitig zeigt sie, was Regnault unbekannt war, die Ursache der Differenzen, nämlich die Wirkung der X-Stoffe. Regnault erhielt die besten Resultate für seine Hygrometer, wenn er die Haare nur mit Äther reinigte. Das heißt aber, er löste die Fettanteile heraus und reicherte damit unbewußt die hygroskopischen X-Stoffe an.

Die vorstehenden Versuche bringen klar zum Ausdruck: Weder durch wasserabweisende Imprägnierung, noch durch Extraktion der X-Stoffe verlieren die Keratinsub-

Tabelle 2

Netzzeiten von Seifen- und Texapon-LZ-Lösungen bei 20° und 45° C gegenüber unbehandelten und 10 Stunden mit Alkohol, dann 10 Stunden mit Aether extrahierten Wollgeweben

Konzentrationen	Netzzeiten Seife 20° C unbehandelt	Netzzeiten Seife 20° C behandelt	Netzzeiten Texapon 20° C unbehandelt	Netzzeiten Texapon 20° C behandelt	Netzzeiten Seife 45° C unbehandelt	Netzzeiten Seife 45° C behandelt	Netzzeiten Texapon 45° C unbehandelt	Netzzeiten Texapon 45° C behandelt
dest. Wasser	> 1 h	> 1 h	> 1 h	> 1 h	> 1 h	> 1 h	> 1 h	> 1 h
5,00%ig	8,15″	30′	1,52″	2,60″	1,11″	16,80″	0,50″	0,52″
4,00%ig	8,70″	50′	2,00″	3,58″	1.43″	24,30″	0,52″	0,52″
3,00%ig	9,27″	> 1 h	2,44″	3,80″	1,80″	28,30″	0,54″	0,50″
2,00%ig	11.80″	> 1 h	3,02″	4,00″	1,92″	47,20″	0,62″	0,60″
1,00%ig	13,00″	> 1 h	3,62″	4,40″	2,50″	3′14,30″	0,80″	0,74″
0,90%ig	10,65″	> 1 h	3.70″	4,35″	3,10 ′	> 1 h	0,54″	0,58″
0,80%ig	8,28″	> 1 h	3,80″	5,04″	3,30″	> 1 h	0,48″	0,48″
0,70%ig	8,21″	> 1 h	3,88″	5,58″	4,40″	> 1 h	0,68″	0,68″
0,60%ig	14,89″	> 1 h	3,92″	6,60″	5,09″	> 1 h	0,58″	0,60″
0,50%ig	18,97″	> 1 h	3,92″	7,10″	6,36″	> 1 h	0,54″	0,56″
0,40%ig	24,69″	> 1 h	3,95″	7,80″	8,06″	> 1 h	0,56″	0,68″
0,30%ig	1′16,14″	> 1 h	4,00″	8,00″	17,96″	> 1 h	0,60″	0,62″
0,20%ig	4′58,42″	> 1 h	5,18″	9,10″	1′ 2,62″	> 1 h	0,58″	0,50″
0,10%ig	> 1 h	> 1 h	8,36″	12,64″	2′34,32″	> 1 h	0,82″	1,24″
0,09%ig			8,56″	13,62″	25′27,52″	> 1 h	0,88″	1,25″
0,08%ig			10,02″	14,35″	28′21,13″	> 1 h	1,02″	1,74″
0,07%ig			10,78″	19,76″	46′48,00″	> 1 h	1,30″	2,38″
0,06%ig			18,74″	21,13″	> 1 h	> 1 h	1,42″	2,50″
0,05%ig			19,42″	29,10″			1,43″	2 80″
0,04%ig			19,70″	43,70″			1,82″	2,90″
0,03%ig			24.32″	15′24,00″			1,88″	3,63″
0.02%ig			38,22″	> 1 h			2,40″	8,50″
0,01%ig			1′7,52″	> 1 h			4,38″	10,48″

stanzen ihre hygroskopischen Eigenschaften, sondern letztere werden lediglich in ihrer Größenordnung verändert.

Anders als bei der Hygroskopizität liegen die Verhältnisse bei der Benetzbarkeit. Hier weisen die behandelten und unbehandelten Keratinsubstanzen bedeutende Unterschiede auf. Je nach dem Grade der Extraktion sind die behandelten Proben, sofern sie nicht vorgeschädigt waren, nur noch schwach hydrophil oder ganz hydrophob. Zur Prüfung dieses unerwarteten Resultats sind unter Anwendung verschiedenster Meßmethoden Untersuchungen durchgeführt worden, die im folgenden zusammengestellt sind.

Zunächst wird die unterschiedliche Benetzbarkeit extrahierter und unbehandelter Wollgewebe durch Seifen- und Fettalkoholsulfonatlösungen verschiedener Konzentrationen und Temperaturen mit der sogenannten „Auflegemethode" nach Krais[21]) geprüft. Bei den verwendeten Wollproben handelt es sich stets, wenn nichts anderes vermerkt ist, um normal gereinigte und gut gespülte Naturwolle. Methodik: Bechergläschen von 50 ccm Inhalt werden mit 25 ccm der Netzmittellösung gefüllt. Wollgewebestückchen der Größe 6 auf 4 Fäden werden mittels Pinzette vorsichtig auf die Oberfläche der Lösung aufgelegt. Nun wird mit der Stoppuhr die Zeit vom Auflegen bis zum Untersinken der Proben gemessen.

Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der Versuche. Beim Vergleich der mit Seifenlösung erhaltenen Zahlen mit denjenigen der Fettalkoholsulfonatlösungen fallen bei letzteren die geringeren Differenzen der Netzzeiten zwischen den behandelten und unbehandelten Proben auf. Dies beruht auf der bekanntlich größeren Netzkraft der Fettalkoholsulfonate gegenüber derjenigen der Seifen. Aus dem gleichen Grunde verschwinden die Unterschiede in den Netzzeiten in den höheren Konzentrationen der Fettalkoholsulfonate bei 45°C, um erst unterhalb 0,2% wieder hervorzutreten.

In der nächsten Versuchsreihe wird zur Bestimmung der unterschiedlichen Benetzbarkeit behandelter und unbehandelter Hornsubstanz die Meßung des Randwinkels eines auf das Gut aufgebrachten Tropfens Netzmittellösung bzw. Wasser herangezogen. Benutzt wurde die von L. Peukert und W. Schneider[22]) entwickelte Methode.

Methodik: Mittels geeichter Tropfpipette wird aus immer gleicher Höhe ein Flüssigkeitstropfen auf die zu untersuchende Unterlage aufgesetzt. Mit Hilfe eines parallelen Strahlenbündels einer starken Kondensorlampe wird das Bild des Tropfens auf einen Schirm projiziert und photographiert. Der Tangentenwinkel wird an den Abzügen bestimmt.

Tabelle 3 faßt die Resultate der Messung des Randwinkels an unbehandelten und durch 10 Stunden Äther-, dann 10 Stunden Alkoholextraktion behandelten Wollgeweben von Seifenlösungen verschiedener Konzentrationen zusammen.

Tabelle 3

Randwinkelmessung verschiedener Seifenlösungen auf behandelten und unbehandelten Wollgeweben

Lösungen	Randwinkel unbehandelt	Randwinkel behandelt
0,20%ig	40°	63,5°
0,10%ig	52,5°	66,5°
0,09%ig	56°	67,5°
0,08%ig	58°	67,5°
0,07%ig	60°	68,5°
0,06%ig	61°	66°
0,05%ig	62°	70°
0,04%ig	66,5°	70°

Auch hier tritt wiederum die geringere Benetzbarkeit der extrahierten Proben eindeutig hervor.

Jetzt folgen Meßungen des Randwinkels auf einem ganz anderen Keratinkörper, nämlich der Epidermis der lebenden menschlichen Haut. Die Versuche werden, diesmal nur mit reinem Wasser, sowohl auf unbehandelter als auch auf durch Extraktion von ihrer natürlichen Imprägnierung befreiter Haut ausgeführt.

Die Extraktion erfolgt folgendermaßen:

Ein beiderseits offener Glaszylinder vom Durchmesser 2,5 cm wird auf die Haut leicht, aber dicht, aufgesetzt, so daß die Haut nunmehr den Boden eines offenen Gefäßes darstellt. In das so entstandene Gefäß werden 10 ccm ca. 80%igen Alkohol gefüllt, und unter ständiger Bewegung 15 Minuten ein-

Tabelle 4

Messung des Randwinkels eines Wassertropfens auf unbehandelter und behandelter Haut verschiedener Versuchspersonen

Versuchsperson	Randwinkel unbehandelt	Randwinkel behandelt
1. F. R.	70°	103,5°
2. H. K.	20°	86°
3. G. L.	18°	79°
4. C. R.	72°	98°
5. H. B.	62°	102°

wirken lassen, dann ausgegossen, und 2 mal mit je 5 ccm Alkohol nachgespült. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird in derselben Weise mit 10 ccm Äther behandelt und nachgespült. Ist auch der Äther vollkommen verdunstet, kann die Meßung beginnen. Tabelle 4 enthält die so gewonnenen Resultate.

Der Unterschied in der Benetzbarkeit behandelter und unbehandelter Keratinmaterialien muß sich auch in mengenmäßig verschiedener Wasseraufnahme beim Eintauchen in Wasser ausdrücken lassen. Zu diesem Zweck werden gewogene, behandelte und nicht extrahierte Woll- und Haarproben in destilliertes Wasser eingetaucht, nach bestimmter Zeit herausgenommen, abgepreßt, vom äußerlich anhaftenden Wasser mit Fließpapier sorgfältig befreit und wieder gewogen (Eintauchmethode). Die Resultate sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefaßt.

Tabelle 5

Wasseraufnahme behandelter und unbehandelter Wollgewebe in destilliertem Wasser. (Eintauchmethode)

Eintauchzeit	Wasseraufnahme unbehandelt	Wasseraufnahme behandelt
5 Minuten	413%	16,2%
10 Minuten	358,5%	25,5%
1 Stunde	384%	79,0%

Tabelle 6

Wasseraufnahme behandelter und unbehandelter Menschenhaare in destilliertem Wasser. (Eintauchmethode)

Eintauchzeit	Wasseraufnahme unbehandelt	Wasseraufnahme behandelt
5 Minuten	48,20%	32,70%
10 Minuten	49.99%	28,99%
15 Minuten	55,00%	26,90%

Während die Zahlen der Wollproben ohne weiteres verständlich sind, fällt die relativ geringe Differenz der Werte der Haarproben auf. Die Erklärung hierfür liegt in der Struktur der Haare durch welche diese, selbst bei bester Benetzbarkeit nur wenig Benetzungswasser festhalten können und wie festgestellt werden konnte in einer wahrscheinlich ebenfalls strukturbedingten schwierigeren erschöpfenden Extrahierbarkeit. Trotzdem bestätigen die Versuche die Tatsache der Hydrophobierung durch Extraktion.

Da zu den bisherigen Untersuchungen stets zuerst mit Alkohol und dann mit Äther extrahierte Proben benutzt wurden, wirft sich die Frage auf, ob die Hydrophobie nicht durch eine vom Material festgehaltene Ätherschicht verursacht wird. Daher wird geprüft, welchen Einfluß die Umkehrung der Extraktionsfolge hat. Es werden deshalb Rohwollproben zuerst 24 Stunden mit Äther dann 24 Stunden mit Alkohol extrahiert, andere in umgekehrter Reihenfolge, und nach dem Verdunsten des Alkohols bzw. des Äther die Wasserbenetzbarkeit mit der sog. „Eintauchmethode", wie sie oben beschrieben ist, geprüft.

Hier das Ergebnis:

Extraktion von Rohwolle Wasseraufnahme
24 Stunden mit Alkohol 11,82%
dann 24 Stunden mit Äther

Extraktion von Rohwolle Wasseraufnahme
24 Stunden mit Äther 11,77%
dann 24 Stunden mit Alkohol

Die Reihenfolge in der Anwendung der Extraktionsmittel ist also gleichgültig, die Hydrophobie wird nicht durch einen anhaftenden Lösungsmittelfilm vorgetäuscht, sondern ist eine Substanzeigenschaft des vom X-Stoff befreiten Keratins. Spätere Versuche bringen noch weitere Bestätigungen dieses Befundes.

In der Textilindustrie wird die Hydrophobie der mit wasserabweisender Imprägnierung versehenen Gewebe im sog. Muldenversuch geprüft. Dabei wird das zu untersuchende Gewebe so aufgehängt, daß es eine Mulde bildet. In diese Mulde wird eine gemessene Menge Wasser eingefüllt und nun die Zeit bis zum Durchtritt des ersten Tropfens durch das Gewebe bestimmt. Nach ähnlichem Prinzip arbeitet der Bürettenversuch. Hierbei wird eine Öffnung einer Röhre durch Überspannen mit dem zu untersuchenden Tuch verschlossen, mit der so verschlossenen Seite nach unten aufgehängt, mit einer bestimmten Menge Wasser gefüllt und ebenfalls die Zeit bis zum Durchtritt des ersten Tropfens durch das Gewebe gestoppt. Diese Zeit ist ein Maß für die Hydrophobie des Materials. Da sich auch diese Methode zur Klärung der Fragestellung vorliegender Arbeit eignet, werden nachstehend damit an unbehandeltem und behandeltem weitmaschigem Wollgewebe durchgeführte Versuche in Tabelle 7 niedergelegt.

Eine Erläuterung der Werte erübrigt sich.

Wenn ein Material von einer Farbstofflösung angefärbt werden soll, ist Voraussetzung, daß das Material von der Lösung

Tabelle 7
Bürettenversuch an behandelten und unbehandelten weitmaschigen Wollgeweben

Gewebeart	unbehandelt Beginn des Wasserdurchtritts	behandelt Beginn des Wasserdurchtritts
Wollkaschmir	38,70″	11h 46′
Wolle	43,70″	11h
Wollflanell	45,50″	10h

benetzt wird. Bei neutraler Reaktion, Abwesenheit anderer Stoffe und Verwendung wässriger Farbstofflösungen ist die Intensität der Anfärbung bei gleicher Färbedauer und Temperatur ein Maß für die Benetzbarkeit des Guts. Für vorliegende Arbeit werden solche Versuche folgendermaßen durchgeführt.

Die zu untersuchenden Proben werden 5 Minuten mit einer 1%igen wässrigen Methylenblaulösung behandelt, herausgenommen und solange mit Wasser von Zimmertemperatur gespült, bis das Wasser nicht mehr gefärbt wird. Nach dem Trocknen wird die Farbintensität der Proben beurteilt. Dabei wird Anfärbung mit +, je mehr + um so stärker die Anfärbung=Benetzung, ungefärbt mit ·/. = keine Benetzung bezeichnet.

Versuchsergebnisse mit dieser Methode an behandelten, unbehandelten und wasserabweisend imprägnierten Wollgeweben enthält Tabelle 8. Hierbei wird durch Verwendung vorgetrockneten und nicht getrockneten Materials gleichzeitig geprüft, ob die Benetzbarkeit durch Sorptionswasser beeinflußt wird.

Tabelle 8
Messung der Benetzbarkeit von unbehandeltem, behandeltem und wasserabweisend imprägniertem Wollgewebe, nicht getrocknet und bis zur Gewichtskonstanz vorgetrocknet
(Methylenblaumethode)

Wollgewebe	nicht getrocknet	getrocknet
unbehandelt	+ + + +	+ + + +
mit Alkohol u. Äther extrahiert	·/.	·/.
wasserdicht imprägniert	·/.	·/.

Da es sich bei den zu diesen Versuchen verwendeten Wollgeweben um die gleichen Proben handelt, welche zu den Untersuchungen der in Tab. 1 niedergelegten Resultate dienten, beweisen die Werte auch, daß ein Material sehr wohl hygroskopisch sein kann, ohne benetzbar sein zu müssen. Gleichzeitig wird die Unabhängigkeit der Hydrophobie des extrahierten Keratins vom Sorptionswasser dargetan.

Wie weiter oben bereits gesagt, können die X-Stoffe u. a. auch mit Wasser bis 50°C aus der Keratinimprägnierung herausgelöst werden. Die Temperatur des Wassers darf 50°C nicht überschreiten, weil bekanntlich durch Wasser höherer Temperatur die Keratine schon hydrolysiert werden. Selbst zu lange Wassereinwirkung bei 50° C bewirkt, wie wir später sehen werden, zumal an Keratinstoffen welche z. B. Schädigungen aufweisen, einen weiteren Abbau. Chemisch oder physikalisch sehr angegriffene Keratine sind aber an sich leichter benetzbar als unveränderte. Tabelle 9 stellt die Ergebnisse der Prüfung der Benetzbarkeit von Rohwolle, gemessen mit der Methylenblaumethode, nach Extraktion mit destilliertem Wasser von 50° C und unbehandelt dar.

Tabelle 9
Rohwolle unbehandelt und mit dest. Wasser bei 50° C ausgelaugt, danach Benetzbarkeit mit Methylenblaumethode geprüft.

Extraktionszeiten	Benetzbarkeit (Anfärbtiefe)
unbehandelt	+ + + + + +
2 Tage	+ + + +
4 Tage	+ +
6 Tage	·/. −+

Die nachstehende Abb. 3 zeigt an einem leicht geschädigten Wollgewebe, wie die Hydrophobie durch Extraktion mit destilliertem Wasser von 50°C bis zur 8. Stunde allmählich ansteigend zunimmt, um dann langsam wieder zu fallen (Keratolyse).

Die Tabelle 9 und die Abb. 3 heben nicht nur die Löslichkeit der X-Stoffe in Wasser, sondern auch die Tatsache der Anwesenheit letzterer sowohl in Roh- als auch gewaschener Wolle hervor.

Wie an Hand der Randwinkelmessungen auf der Haut schon gezeigt werden konnte, besitzt die Hornschicht der lebenden menschlichen Epidermis in ihrer Imprägnierung dieselben X-Stoffe wie das Woll- und Haarkeratin. — Um die Benetzbarkeit der lebenden menschlichen Haut einfacher messen zu können, wird an Stelle der etwas umständlichen Randwinkelmethode die Messung der Ausbreitung eines Tropfens Farbstofflösung gewählt. Diese von Peuckert[23]) entwickelte Methode beruht auf dem Prinzip, die Größe der Zwischenfläche als Maß für die Benetzung zu nehmen.

Für die vorliegenden Versuche wird an Stelle einer alkoholischen Diamantfuchsinlösung eine wässrige Methylenblaulösung verwendet.

Abb. 3 Wollgewebe mit destiliertem Wasser von 50°C extrahiert, dann mit einer 1%igen wässrigen Methylenblaulösung 5 Minuten behandelt

In Ausübung der Methode wird in der bereits weiter oben beschriebenen Weise eine Hautstelle mit den entsprechenden Lösungsmitteln behandelt. Sodann wird aus geeichter Tropfpipette aus stets gleicher Höhe je ein gleichgroßer Tropfen einer 1proz. Methylenblaulösung auf die behandelte und unbehandelte Haut aufgesetzt. Nach 5 Minuten werden die Tropfen unter der Wasserleitung abgespült oder mit Fließpapier abgesaugt und nun die Fläche und die Konturen des entstandenen Farbflecks ausgemessen bzw. beurteilt. (Je größer der Farbfleck, um so besser die Benetzbarkeit.) In Tab. 10 sind einige mit dieser Methode gewonnene Resultate aufgeführt.

Tabelle 10

Prüfung der Benetzbarkeit der lebenden menschlichen Haut vor und nach Extraktion mit Alkohol und Äther („Methylenblautropfenmethode")

Versuchsperson	unbehandelt	behandelt
1. A. H.	+ + + + +	+
2. O. H.	+ + + +	+
3. H. F.	+ + + +	+
4. I. D.	+ + + + +	+

Es ist bei diesen Versuchen bemerkenswert, daß die Farbflecke der unbehandelten Hautstellen nicht nur größer sind, sondern die Ränder teilweise auch sternförmig ausstrahlen (Benetzung), während die Farbflecke der behandelten Stellen kleiner und scharfrandig sind.

Die bis jetzt aufgezeichneten Versuche beweisen die Hydrophobie und Hygroskopizität des reinen Keratins und widerlegen damit die bisherige Auffassung der Hydrophilie desselben.

Die nun folgenden Versuche klären die in der Anwesenheit der in Alkohol (sowie anderen Lösungsmitteln) und Wasser löslichen X-Stoffe liegende Ursache der scheinbaren Benetzbarkeit des Keratins auf und zeigen gleichzeitig die Wirkungslosigkeit der ätherlöslichen Fettanteile der Keratinimprägnierung in dieser Hinsicht.

Sehr eindrucksvoll kann das Problem an Rohwolle mit Hilfe der „Methylenblaumethode" sichtbar gemacht werden (Abb. 4).

Es ist klar zu erkennen, wie sich die unbehandelte und die nur mit Äther extrahierte Probe, bei der also die X-Stoffe nur teilweise entfernt sind, fast gleich stark benetzen. Die mit Wasser, Alkohol, Alkohol-Äther und Äther-Alkohol ausgelaugten Proben hingegen sind auffallend weniger benetzbar.

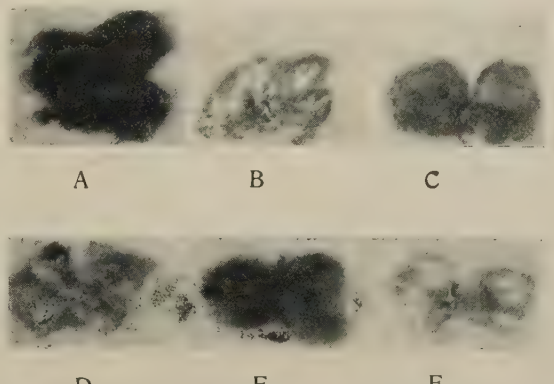


Abb. 4 Wolle mit 1%iger wässriger Methylenblaulösung 5 Minuten behandelt. A ohne Vorbehandlung. B. nach Extraktion mit dest. Wasser von 50° C (424 Std.) C nach Extraktion mit Alkohol (39 Std.) C nach Extraktion mit Alkohol (39 Std.) und Äther (24 Std.) E nach Extraktion mit Äther (47 Std.). F nach Extraktion mit Äther (47 Std.) und Alkohol 26 (Std.)

Tabelle 11

Messung der Benetzbarkeit an verschieden vorbehandeltem Wollgewebe im „Muldenversuch"

unbehandelt	24h Ätherextr.	24h Alkoholextr.	24h Alkohol- u. 38h Ätherextr.
5'28,30''	65'41.20''	> 24h	> 24h
7' 9,70''	112'00,00''	> 24h	> 24h

Ebenfalls sehr eindrucksvoll sind die Resultate eines in Tabelle 11 niedergelegten „Muldenversuchs". Methodik wie oben beschrieben.

Auch der nachstehende sog. „Säckchenversuch" vermittelt ein ganz unzweideutiges Bild.

Methodik: Aus Wollgarn werden kleine Säckchen gestrickt (große Maschenweite!). Die Säckchen werden folgendermaßen behandelt:

a) bleibt unbehandelt.
b) wird 4^h im Soxhlet mit Alkohol extrahiert, dann bei 40° C getrocknet, bis der Alkohol verdampft ist.
c) wird 4^h im Soxhlet mit Äther extrahiert, dann ebenfalls bei 40° C getrocknet.
d) wird 4^h mit Alkohol extrahiert, bei 40° C getrocknet, dann 4^h mit Äther extrahiert, und wiederum bei 40° C getrocknet.

Dann werden alle Säckchen, ohne sie mit den Händen zu berühren, nebeneinander frei aufgehängt, und mit je 5 ccm destillierten Wassers gefüllt. Es wird nun die Zeit vom Einfüllen bis zum Durchtritt des ersten Tropfens gestoppt. Die Resultate sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12

„Säckchenversuch" mit gestrickten Wollsäckchen verschiedener Vorbehandlung

unbehandelt	4^h Alkoholextr.	4^h Ätherextr.	4^h Alkoholextr.-	4^h Ätherextr.
6'28,8''	$>24^h$	15'30''	$>24^h$	

In den beiden letzten Tabellen tritt bei Gegenüberstellung der unbehandelten und der mit Äther extrahierten Proben scheinbar eine Unstimmigkeit auf. Die mit Äther extrahierten Proben müßten doch infolge der relativen Anreicherung der X-Stoffe, durch die Entfernung der Fettstoffe, besser benetzbar sein, als die unbehandelten. Die aber effektiv festzustellende Divergenz beruht darauf, daß bei der Ätherextraktion stets schon mehr oder weniger große Anteile der X-Stoffe mitgerissen werden, was sich auch immer wieder bei Untersuchungen des Ätherextrakts herausstellt. — Den Benetzungsunterschied unbehandelten und behandelten Keratins zeigt Abb. 5 plastisch. —

Abb. 5 In der Lupenaufnahme ist die Benetzbarkeit unbehandelter und behandelter Wolle sehr schön bildlich dargestellt. Das Photo zeigt zwei gestrickte Wolläppchen aus der gleichen Wolle. Das linke Läppchen blieb unbehandelt, während das rechte Läppchen 4 Stunden mit Äther, anschließend 4 Stunden mit Alkohol extrahiert wurde. Auf beiden Läppchen wurde unter gleichen Bedingungen ein mit Methylenblau (zur besseren Sichtbarmachung) gefärbter Wassertropfen aufgesetzt. Während bei der unbehandelten, benetzbaren Probe der Tropfen sofort eingesaugt wird, bleibt er auf der behandelten, hydrophoben auch nach vielen Stunden noch unverändert.

Tabelle 13

Benetzungsversuche an der lebenden menschlichen Haut nach verschiedenen Vorbehandlungen mit der „Methylenblautropfenmethode" gemessen

Vers. Pers.	unbehandelt cm²	Rand	15' Alkohol cm²	Rand	15' Aether cm²	Rand	15' Alkohol cm²	15' Aether Rand
H. K. r.	0,76	A.	0,33	s. R.	0,45	s. R.	0,41	s. R.
H. K. l.	0,66	A.	0,33	s. R.	0,44		0,32	
O. J. r.	0,58	A.	0,33	s. R.	0,32	A.	0,26	s. R.
O. J. l.	0,83	A.	0,50	s. R.	0,57	A.	0,34	
A. H. r.	0,70	A.	0,39	s. R.	0,45	A.	0,33	s. R.
A. H. l.	0,64	A.	0,39	s. R.	0,40	A.	0,30	s. R.
E. Pf. r.	0,68	A.	0,26	s. R.	0,55	A.	0,33	
E. Pf. l.	0,57	A.	0,36	s. R.	0,43	A.	0,29	
G. L. r.	0,50	A.	0,32		0,44		0,28	
G. L. l.	0,45	s. R.	0,38	s. R.	0,37	s. R.	0,28	s. R.
C. R. r.	0,63	A.	0,34	s. R.	0,40		0,38	s. R.
C. R. l.	0,54	A.	0,44		0,38		0,37	

An der lebenden menschlichen Haut, mit der „Methylenblautropfenmethode" geprüft, werden parallele Resultate gewonnen, die in Tabelle 13 wiedergegeben sind. Gemessen wird an 6 verschiedenen Versuchspersonen je am linken und rechten inneren Unterarm. Neben der Größe der Farbfleckfläche wird in den meisten Fällen noch die Form der Konturen des Flecks in der Rubrik Rand der Tabelle 13 angegeben. Dabei bedeuten: A = der Fleck zeigt sternförmige Ausstrahlungen (besonders starke Benetzung), sR = der Fleck hat einen scharfen Rand.

Zu weiteren Untersuchungen wird noch eine andere Methode herangezogen. Es handelt sich um eine Variante der sog. „Untertauchmethode" von Ristenpart und Petzold[24]). Dabei wird so vorgegangen: Ein Becherglas von 50 ccm Inhalt, Durchmesser 3,7 cm, Höhe 6,3 cm, Füllhöhe 5,5 cm wird bis zur Füllhöhe mit dest. Wasser gefüllt. Stets gleichgroße Versuchsproben werden mit einem 2,28 g schweren Glasstab in das Wasser eingetaucht und am Boden des Gläschens festgehalten.

Nach je 5 Minuten wird der Glasstab vorsichtig gehoben und beobachtet, ob die Probe aufsteigt und schwimmt. Sobald die Probe am Boden liegen bleibt oder nach kurzem Aufsteigen sofort wieder zu Boden sinkt, ist vollständige Benetzung eingetreten. Die hierzu benötigte Zeit wird als Benetzungszeit registriert und ist ein Maß für die Benetzbarkeit.

In den beiden nächsten Tabellen 14 und 15 sind die mit dieser Methode gewonnenen Resultate zusammengestellt.

Tabelle 14

Benetzungszeiten von verschieden vorbehandelten Wollgeweben mit der „Untertauchmethode" gemessen

unbehandelt	24^h Alkohol	24^h Äther	24^h Alkohol-38^h Äther
35 Minut.	24^h	55′	24^h
40 „	„	80′	„
50 „	„	110′	„
50 „	„	105′	„

Tabelle 15

Benetzungszeiten von verschieden vorbehandelter Rohwolle mit der „Untertauchmethode" gemessen.

unbeh.	424^h Wasser v. 50°	39^h Äther	39^h Alkohol	39^h Alk.-24Ä.	39^h Ä.-24Alk.
25′	> 60′	5′	> 60′	> 60′	> 60′
25′	> 60′	10′	> 60′	> 60′	> 60′
25′	> 60′	15′	> 60′	> 60′	> 60′
35′	> 60′	10′	> 60′	> 60′	> 60′

Alle Versuche lassen unzweifelhaft als Ursache der scheinbaren Hydrophilie des Keratins das X-Stoffgemisch erkennen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob die durch Extraktion hydrophob gemachten Keratine durch Reimprägnierung mit X-Stoff wieder benetzbar werden? Die nachstehenden Versuche werden die Möglichkeit der Wiederherstellung der Hydrophilie zeigen.

Wird ein durch Extraktion hydrophob gewordener Wollappen längere Zeit intensiv in den Händen geknetet, so wird er wieder hydrophil. Der hydrophile Anteil der Hautimprägnierung überträgt sich auf den Lappen und macht ihn wieder benetzbar. Hier Tabelle 16, welche diesen Versuch, mit der Methylenblaumethode gemessen, wiedergibt.

Tabelle 16

Hydrophilierung eines hydrophoben Wollappens durch Kneten in der Hand (Methylenblaumethode)

Lappen unbehandelt	nach der Extraktion	extrahierter Lappen nach Kneten in Händen
+ + + + +	+	+ + +
+ + + + +	+	+ + +

Auf diese Weise wird die ursprüngliche Hydrophilie zwar nicht mehr vollständig wiederhergestellt, aber immerhin bereits sehr deutlich bemerkbar.

In den weiteren Versuchen werden die durch Extraktion hydrophob gemachten Keratine durch Einlegen in Extraktlösungen und anschließende Trocknung reimprägniert und mit Hilfe der verschiedenen Methoden

Tabelle 17

Blonde Haare unbehandelt, extrahiert und mit Alkoholextrakt reimprägniert mittels „Methylenblaumethode" auf Benetzbarkeit geprüft

unbehandelt	mit Alkohol, Azeton und Äther extrahiert	dann 10′ Alkoholextrakt wiederbehandelt
+ + +	+	+ + +
+ + +	+	+ + +
+ + +	+	+ + +

Tabelle 18

Wie Tabelle 16 aber mit der „Eintauchmethode" geprüft

unbehandelt	extrahiert	reimprägniert mit Alkoholextrakt
13,45%	4,82%	17,92%
8,57%	7,84%	11,02%
21,05%	13,42%	16,07%
19,00%	16,00%	23,30%
27,55%	18,35%	22,40%
17,20%	12,70%	15,73%

auf die Wiedererlangung der Benetzbarkeit geprüft. Die Tabellen 17 und 18 enthalten die Ergebnisse der Untersuchungen an Menschenhaaren mit der „Methylenblau-“ und der „Wassereintauchmethode“ gemessen.

Man sieht, daß zum Teil nach Reimprägnierung die Wasseraufnahmefähigkeit sogar größer ist als vor jeglicher Behandlung. Gleiche Versuche mit der Methylenblaumethode werden an verschiedenen Wollgarnen ausgeführt. Tab. 19 gibt die Resultate wieder.

Tabelle 19

Wollgarne unbehandelt, extr. und reimprägniert. Messung der Benetzbarkeit mittels „Methylenblaumethode“

Garnart	unbehandelt	extrahiert	reimprägniert
Landwolle	+ + +	+	+ + +
Perlwolle	+ + +	·/.	+ + +
gebleichte Wolle	+ + +	·/.	+ +
Kammgarn	+ + +	+	+ + +

Derselbe Versuch an Wollgeweben, ebenfalls mit der „Methylenblaumethode“ gemessen, ist in den Abb. 6 und 7 dargestellt.

Auch an Rohwolle wird die Reimprägnierung geprüft, was die Tabellen 20 und 21 wiedergeben. Zur Messung dient in Tabelle 20 die „Untertauchmethode“

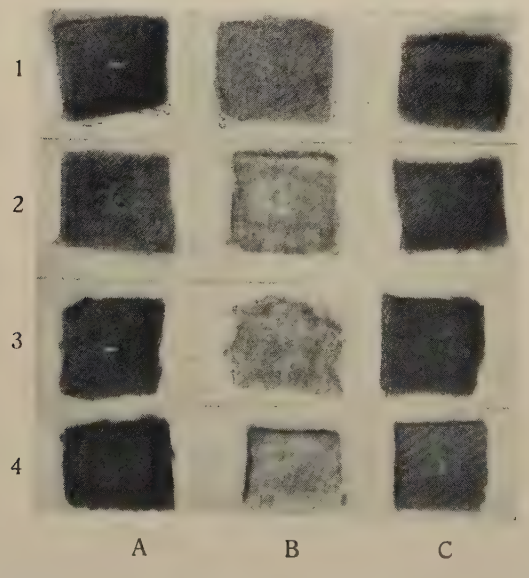


Abb. 6 Verschiedene Wollgewebe mit 1%iger wässriger Methylenblaulösung 5 Minuten behandelt. 1. Wollkaschmir, 2. Wolle, 3. Wollflanell, 4. Wollflanell (Marino). A ohne Vorbehandlung. B nach Extraktion mit Äther und Alkohol, C nach Extraktion mit Äther und Alkohol und Imprägnierung mit alkoholischer X-Stofflösung

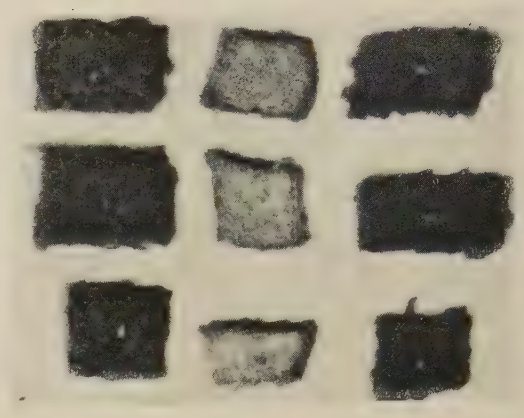


Abb. 7 Wollgewebe mit 1%iger wässriger Methylenblaulösung 5 Minuten behandelt. A ohne Vorbehandlung, B nach Extraktion mit Alkohol und Äther, C nach Extraktion mit Alkohol und Äther und Imprägnierung mit alkoholischer X-Stofflösung

Tabelle 20

Benetzbarkeitsmessung an Rohwolle, welche durch Extraktion mit dest. Wasser von 50° C während 424 Stunden hydrophob gemacht worden und dann mit verschiedenen Extrakten reimprägniert ist

Nach 424h Wasserextraktion	mit Wasserextrakt reimprägniert	mit Alkoholextrakt reimprägniert	mit ätherlösl. Teilen d. Alkoholextr. reimprägniert	mit Aetherextrakt reimpräg.
>60′	5′	15′	>60′	>60′
>60′	5′	10′	>60′	>60′
>60′	10′	10′	>60′	>60′
>60′	10′	5′	>60′	>60′

Die Reimprägnierung erfolgt in diesen Fällen so, daß die extrahierte Rohwolle während 4 Stunden in die Extrakte eingelegt und dann bei 50° C getrocknet wird.

Tabelle 21

Benetzungsmessung an Rohwolle verschiedener Vor- und Nachbehandlung mit der „Eintauchmethode“ gemessen

1. unbehandelt	2. 424h Wasserextrakt.	3. 39h Aetherextrakt.	4. 39h Alkoholextrakt.	5. mit Wasserextraktreimpräg.	6. mit Alkoholextraktreimpräg.	7. mit Aetherextraktreimpräg.
23,30%	7,74%	19,00%	10,97%	15,47%	14,60%	6,30%

In Tab. 21 werden die mittels „Eintauchmethode“ erhaltenen Ergebnisse aufgeführt. Es sind die Messungen an unbehandelten, mit Wasser, Äther und Alkohol extrahierten und nach der Wasserextraktion mit Wasser-, Alkohol- und Ätherextrakt reimprägnierten Rohwollproben nebeneinandergestellt.

Die Gegenüberstellung der Resultate der Tabelle beleuchtet folgende interessanten Zusammenhänge:

1. Das Hydrophobwerden des Keratins wird sowohl durch Wasser, als auch durch Alkohol-, nicht aber durch Ätherextraktion erreicht. Es gibt allerdings Fälle in welchen, wahrscheinlich infolge sehr geringen X-Stoffgehalts, bereits durch Ätherextraktion eine Hydrophobierung eintritt, da, wie schon erwähnt, Äther einen Teil das X-Stoffs mitzureisen vermag.

2. Eine Benetzbarkeit durch Reimprägnierung können nur der Wasser- und Alkoholextrakt bewirken, während der Ätherextrakt, wenn er von wasser- und alkohollöslichen Anteilen befreit ist, im Gegenteil die Hydrophobie noch verstärkt. Letzteres läßt sich durch den Fettcharakter der im Ätherextrakt gelösten Anteile leicht erklären. An Hand dieser Tabelle soll ferner nochmals gezeigt werden, weshalb bisher das Keratin immer als hydrophil angesehen und das Keratinfett als Schutz der Hornsubstanz vor Durchnässung mit Wasser betrachtet werden mußte. Wird nämlich nur mit ausgesprochenen Fettlösungsmitteln wie z. B. Äther entfettet, dann resultiert ein hydrophiles Keratin (Fall 3 der Tab. 21), eine Wiederfettung solchen oder auch hydrophoben Keratins mit Hornfett ergibt selbstverständlich ein unbenetzbares Keratin (Fall 7 der Tab. 21). Naheliegende Schlußfolgerung hieraus: Das Keratin ist hydrophil, das Keratinfett soll daher vor Benetzung schützen. — Daß dies aber nicht so ist, beweisen die übrigen Zahlen der Tabelle 21.

Nachstehender Versuch soll nochmals die Wirkung der Reimprägnierung zeigen:

Gestrickte Wollsäckchen werden 4^h mit Äther, dann 4^h mit Alkohol extrahiert und bei 40° C getrocknet bis der Alkohol restlos verdunstet ist. Die Säckchen Nr. 1 werden frei aufgehängt, mit je 5 ccm dest. Wasser gefüllt, und die Zeit bis zum Durchtritt des ersten Tropfens gemessen. Die Säckchen Nr. 2 werden nach der Extraktion und Trocknung mit Alkoholextrakt reimprägniert und ebenfalls nach der Wiedertrocknung wie Nr. 1 behandelt. Die Ergebnisse dieses Versuchs enthält Tabelle 22.

Tabelle 22

Säckchenversuch mit extrahierten und reimprägnierten gestrickten Wollsäckchen

1. behandelt	3. behand. mit Alkoholextrakt reimprägniert
>24 h	1''

Reimprägnierungsversuche auf der lebenden menschlichen Haut führen, wie Tabelle 22a zeigt, zu parallelen Resultaten. — Zur Reimprägnierung wird hier von menschlicher Haut gewonnener alkoholischer X-Extrakt auf die betreffende Hautstelle aufgebracht und eintrocknen lassen.

Tabelle 22a

Prüfung der Benetzbarkeit der lebenden menschlichen Haut und Extraktion und Reimprägnierung, unbehandelt und zusätzlich imprägniert mit menschlichem X-Extrakt

V. P.	Mit Wasser extrahiert	re-imprägniert	Mit Wasser + Äther extrah.	re-imprägniert	unbehandelt	imprägniert
M. P.	26,0	114,0	36,0	189,5	53,0	99,0
H. S.	31,75	66,5	38,5	119,5	49,0	74,5
M. K.	28,0	150,0	33,7	222,5	41,5	224,5
O. S.	27,5	185,5	38,2	159,0	61,05	182,5
T. O.	34,0	115,5	38,2	231,0	50,80	214,5
E. S.	38,75	257,0	41,0	86,0	60,2	84,0

Die X-Stoffe sind infolge ihrer Fähigkeit, die Oberflächenspannung des Wassers herabzusetzen, auch in der Lage, damit imprägniertes normales Keratin in seiner Benetzbarkeit gegenüber Wasser zu verstärken. Die Tabellen 23 und 24 enthalten die Ergebnisse solcher Versuche einmal mit der „Methylenblaumethode", einmal mit der Eintauschmethode an verschiedenen Wollgeweben ausgeführt.

Tabelle 23

Benetzungsproben an unbehandelten und mit X-imprägnierten Wollgeweben, mit der „Methylenblaumethode" gemessen

Gewebeart	unbehandelt	nach Imprägnierung m. X-extr.
Wollflanell	+ + +	+ + + + +
Wollflanell (Marino)	+ + +	+ + + +
Wolle	+ + +	+ + + +
Wollkaschmir	+ + +	+ + + + +

Tabelle 24

Wie Tabelle 23 aber mit der „Eintauchmethode" gemessen

Gewebeart	unbehandelt	nach Imprägnierung m. X-extr.
Wollflanell	9,69 %	50,11 %
Wollflanell (Marino)	15,12 %	68,21 %
Wolle	16,29 %	26.68 %
Wollkaschmir	16,36 %	40,67 %

Tabelle 25*)

Benetzungsversuche an der Haut Neugeborener mit der Methylenblautropfenmethode ausgeführt. Teststelle Rücken, Schulterblatt

Vers. Pers.	Alter	unbehandelt cm² Rand	15′ Alkohol cm² Rand	15′ Äther cm² Rand	15′ Alkohol - 15′ Äther cm² Rand
H. Schn. w.	20h	0,67 A.	0,16 s. R.	0,36 A.	0,16 s. R.
A. H. m.	80h	0,47 A.	0,33 s. R.	0,24	0,29 s. R.
O. I. w.	5h	0,39 A,	0,19 s. R.	0,41 A.	0,20 s. R.
B O. w.	77h	0,43 s. R.	0,18 s. R.	0,30 s. R.	0,28 s. R.
A. Sch. w.	5h	0,37 s. R.	0,23 s. R.	0,34 A.	0,27 s. R.
B. F. W.	7h	0,31 A.	0,18 s. R.	0,26 A.	0,20 s. R.

Obwohl die Untersuchungen an Rohwolle bis zu einem gewissen Grade die organeigene Abkunft der X-Stoffe zeigen, könnte man bei diesem Material noch an eine Sekundäreinlagerung aus der Umwelt denken. Demgegenüber erweisen die jetzt folgenden Versuche die X-Stoffe tatsächlich als einen physiologischen Bestandteil der Keratinimprägnierung.

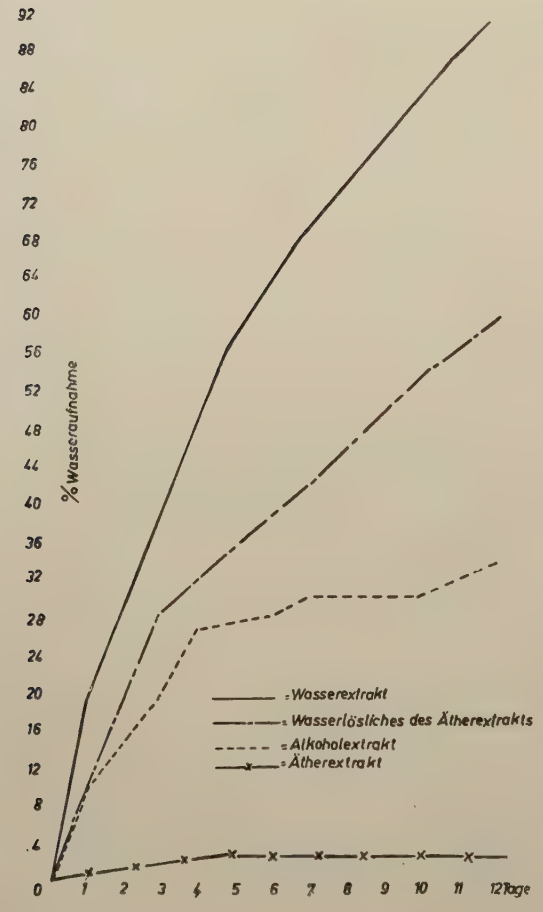


Abb. 8 Wasserdampfaufnahme von X-Extrakten
Abszisse: Zeit; Ordinate: Wasserdampfaufnahme in % des Anfangsgewichtes.

Zunächst seien die Benetzungsprüfungen an der Haut neugeborener Kinder, welche außer mit warmem Wasser, zwecks Beseitigung der Vernix caseosa, mit keinen Substanzen aus der Umwelt in Berührung kamen, angeführt. Die Ergebnisse faßt Tabelle 25 zusammen.

Die Werte zeigen, daß die X-Stoffe eine körpereigene Substanz sind.

Wenn dies zutrifft, muß der lebende Organismus die X-Stoffe nach ihrer Entfernung von der Haut neu produzieren können. Das ist wirklich der Fall, was die Ergebnisse der Tabelle 26 belegen.

Die Versuche hierzu werden wie folgt vorgenommen:

Die Haut erwachsener Versuchspersonen wird in der bereits beschriebenen Weise extrahiert. Nachdem die eingetretene Hydrophobie durch Prüfung festgestellt ist, wird die behandelte Hautstelle mit Verbänden (extrahiertes Material) von der Umwelt abgeschlossen, und nach Wegnahme der Verbände nach 24 bzw. 48 Stunden die Benetzbarkeit von neuem geprüft.

Tabelle 26

Nachweis der natürlichen Produktion von X-Stoff durch die menschliche Haut. Meßmethode: „Methylenblautropfenmethode"

Versuchsperson	unbehandelt cm²	behandelt cm²	behandelt nach 24h cm²	behandelt nach 48h cm²
O. J. links	0,49	0,26	0,40	0,46
O. J. rechts	0,51	0,39	0,42	0,50
H. K. links	0,43	0,33	0,43	0,44
H. K. rechts	0,45	0,32	0,37	0,44

*) Die Möglichkeit der Ausführung der Untersuchungen zu Tab. 25 verdanke ich der freundlichen Mithilfe von Frau Dr. med. Gronemann.

Die Werte zeigen eindeutig, wie die Haut freiwillig ihre Benetzbarkeit wiederherstellt. Bei Vorliegen pathologischer Verhältnisse scheint diese Fähigkeit der Haut stark gemindert, teilweise sogar völlig verschwunden zu sein, was jedoch noch eingehender Prüfungen bedarf.

Wie verhalten sich X-Stoffe als solche der feuchten Atmosphäre gegenüber? Sind sie hygroskopisch?

Die Kurven der Abb. 8 zeigen die bedeutende Hygroskopizität des Wasserextraktes und Alkoholextraktes, sowie des wasserlöslichen Teils des Ätherextraktes (des bei der Ätherextraktion mitgerissenen Anteils der X-Stoffe). Im Vergleich dazu wird die geringe Wasserdampfaufnahmefähigkeit des Ätherextrakts gesetzt.

Ein besonders interessanter Befund bei der mikroskopischen Betrachtung behandelter und unbehandelter Wollfasern sei noch hervorgehoben. Bekanntlich beobachtet man unter dem Mikroskop an Wollfasern, die zu „stark entfettet" wurden, Löcher. Über die Bedeutung und die Entstehung dieser Löcher ist man sich bis heute noch nicht ganz im klaren. Neuere Beobachtungen stellen solche Lochbildung auch bei normalen Kochprozessen der Industriebehandlung von Wolle fest. Damit ist bereits die Ausschließlichkeit der Lochbildung durch zu starke Entfettung durchbrochen. Die mikroskopische Beobachtung extrahierter und unbehandelter Wollfasern nach dem Verfahren dieser Arbeit beleuchten schlagartig auch dieses Problem.

Betrachtet man nachstehende Abbildungen 9 und 9a, 10 und 10a, 11 und 11a, so stellt man fest: die Ursache der bekannten Löcher in der Wolle sind die X-Stoffe. Bevor die Löcher sichtbar werden, sind sie nämlich mit X-Stoff ausgefüllt. Die seitherige Auffassung daß die Lochbildung durch übermäßige Entfettung verursacht wird, trifft nicht zu. Abb. 10 stellt nämlich nur mit kaltem Alkohol extrahierte Wollfasern dar, welche bereits die Löcher zeigen. Da aber kalter Alkohol Wollfett kaum zu lösen imstande ist, sind also die

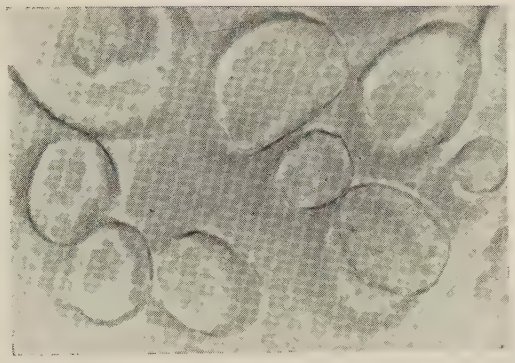


Abb. 9a Querschnitt zu Abb. 9

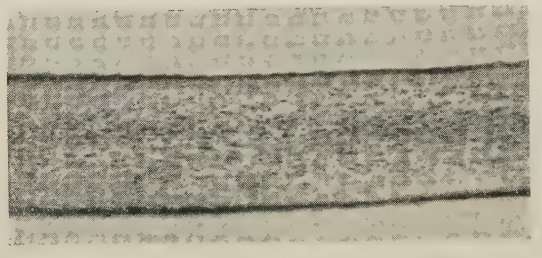


Abb. 10 Wollfaser 4^h mit kaltem Alkohol extrahiert

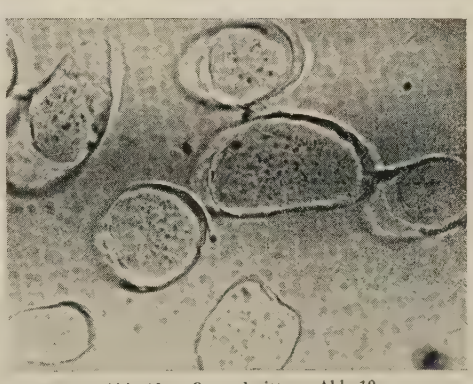


Abb. 10a Querschnitt zu Abb. 10

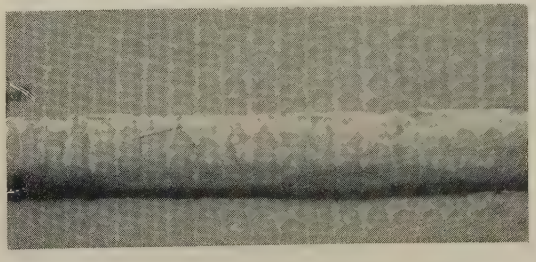


Abb. 11 Wollfaser 4^h mit Äther extrahiert

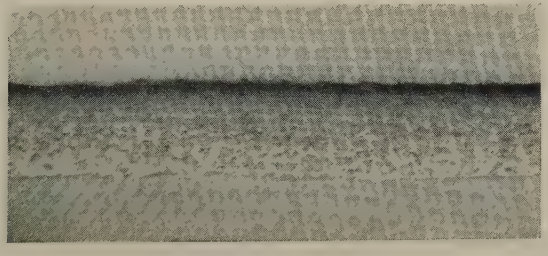


Abb. 9 Unbehandelte Wollfaser

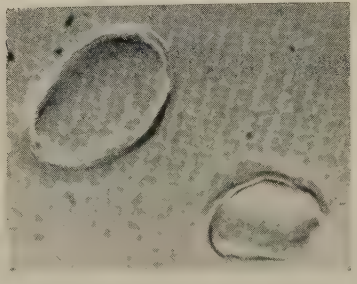


Abb. 11a Querschnitt zu Abb. 11

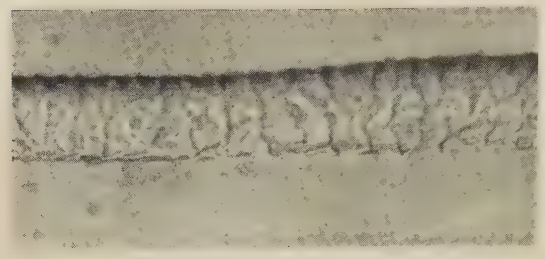


Abb. 12 Wollfaser 4^h mit Äther, anschließend 4^h mit kaltem Alkohol extrahiert

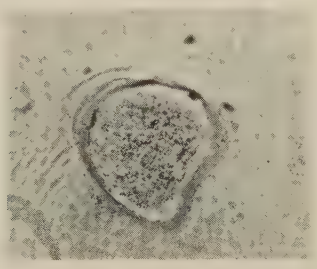


Abb. 12a Querschnitt zu Abb. 12*)

Löcher ohne vorhergegangene Entfettung der Faser entstanden. Abb. 11 hingegen zeigt eine Wollfaser, die durch 4 stündige Extraktion mit Äther praktisch von ihrem Wollfett restlos entblößt ist. Nicht oder nur in unbedeutenden Mengen wird bei diesem Prozeß X-Stoff entfernt. Die Fasern sind also stark entfettet, zeigen aber keine Löcher.

Abb. 12 und 12a hingegen beweisen wiederum eindeutig, wie die Lochbildung ursächlich mit dem X-Stoff zusammenhängt. Die Fasern dieser Abb. sind wie Abb. 11 und 11a. 4 Stunden mit Äther extrahiert worden, aber anschließend nochmals 4 Stunden mit Alkohol, und nun sind die Löcher zu sehen. Bei Wolle, hängen also Hydrophobie, X-Stoffgehalt und Lochbildung eng zusammen.

Dieser Versuch klärt nicht nur die Lochbildung auf, sondern erklärt jetzt auch die Beobachtung derselben bei industriellen Kochprozessen. Wie aus den vorstehenden Ausführungen nämlich hervorgeht, werden ja die X-Stoffe bereits durch Wasser aus der Keratinimprägnierung herausgelöst. Es ist also nunmehr gar nicht erstaunlich, wenn bei Kochprozessen mit Wasser die Wolle plötzlich Löcher zeigt.

*) Die Mikrophotoaufnahmen Abb. 9—12, sowie die Lupenaufnahme des Tropfens auf der Wollgewebeunterlage verdanke ich der freundlichen Mitarbeit des Herrn Dr. Reumuth aus dem Mikrophotofilmlabor der Imhausen-Forschung.

Tabelle 27

Messung der Herabsetzung der Oberflächenspannung des Wassers durch verschiedene Extrakte der Keratinimprägnierung

Stärke der Lösung	dest. Wasser	Alkohol Extrakt	Wasser Extrakt	wasserlösl. Teile des Alkohol Extr.
1%	7,42	4,41	5,44	5,44
2,5%			4,94	4,79

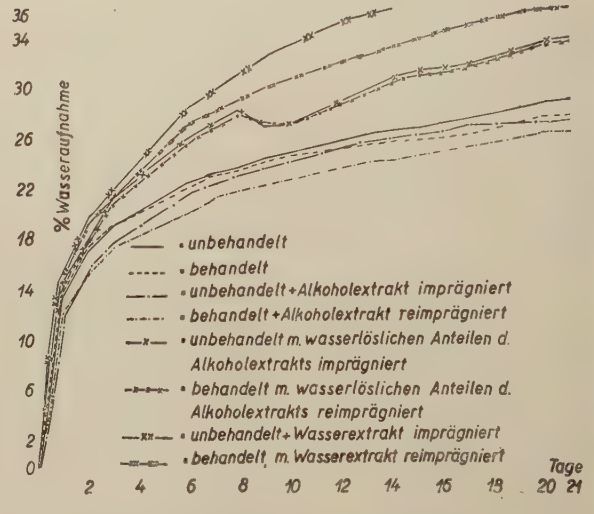


Abb. 13 Wasserdampfaufnahme von Wolle unbehandelt, vorbehandelt und mit X-Extrakt imprägniert
Abszisse: Zeit; Ordinate: Wasserdampfaufnahme in % des Anfangsgewichts
Meßmethode wie bei Abb. 2

Da die Benetzbarkeit der Keratinsubstanzen durch die X-Stoffe bedingt ist, müssen diese andererseits die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzen können. Die in der Tabelle 27 zusammengefaßten Prüfungsergebnisse bestätigen dies.

In Bezug auf die hygroskopischen Eigenschaften der Keratinsubstanz interessiert die Frage, ob durch Imprägnierung mit Extrakten diese Eigenschaften verändert werden. Die Kurven der Abb. 13 zeigen, wie durch Imprägnierung mit Wasserextrakt und dem wasserlöslichen Anteil des Alkoholextrakts die Sorptionsfähigkeit der Faser erhöht wird, während der ursprüngliche Alkoholextrakt keinen Einfluß in dieser Hinsicht ausübt.

Zusammenfassung

An Hand umfangreicher Untersuchungen wird gezeigt, daß unbehandelte und mit Fettlösungsmitteln entfettete Keratine durch Wasser benetzbar, also hydrophil, außerdem hygroskopisch sind. Mit Keratinfetten impräg-

nierte Hornsubstanzen sind dagegen hydrophob, trotzdem aber hygroskopisch. — Resultate A.

Ferner kann bewiesen werden, daß mit Wasser oder Alkohol oder mit Wasser oder Alkohol und anschließend mit Äther erschöpfend extrahierte Keratinstoffe wasserabweisend-hydrophob jedoch immer noch hygroskopisch sind. Mit Wasser- oder Alkoholextrakt imprägnierte Hornsubstanzen werden hydrophil. — Resultate B.

Die auch früher bereits bekannten Resultate A führten zu der allgemeinen Auffassung:

„Die Keratinsubstanzen sind hydrophil, weshalb die Natur die Keratinfette geschaffen hat, um sie vor zu starker Durchnässung zu schützen."

Wie liegen die Verhältnisse nun aber in Wirklichkeit?

Die Resultate B dieser Arbeit beweisen:

Das reine, d. h. von allen natürlichen Auf- und Einlagerungen befreite Keratin ist ausgesprochen wasserabweisend, hydrophob. Von Natur aus ist es außer mit wachs- bzw. fettartigen Stoffen mit hydrophilen, hygroskopischen, die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzenden Stoffen imprägniert. Diese als X-Stoffe bezeichnete Stoffgruppe vermittelt die Benetzbarkeit der Hornsubstanz, das Keratinfett dagegen reguliert u.a. diese Eigenschaft im Sinne eines Puffers. Anders ausgedrückt:

Die Keratinimprägnierung, worunter Fett-X-Stoffe verstanden werden, ist nicht zum Schutz des Keratins vor Benetzung geschaffen, sondern im Gegenteil, sie ermöglicht überhaupt erst die Benetzung und damit die Wasseraufnahme des wasserabweisenden Keratins. Darüber hinaus hat die weise Mutter Natur den lebenswichtigen Hornorganen noch die Eigenschaft der Hygroskopizität, welche durch die hygroskopischen X-Stoffe nur relativ wenig beeinflußt wird, verliehen, um auch im Falle eines restlosen Verlustes der physiologischen X-Stoffe die Hornsubstanz vor dem völligen Austrocknen zu bewahren.

Schrifttum:

[1]) V. Regnault: Ann. Physik **141**, 5.
[2]) E. Frankenberger: Forsch. u. Erfahr. Ber. RWD., Reihe A, **1944**, Nr. 26.
[3]) Filehne und Bieberfeld: Hofmeisters Beitr. **5**, 449.
[4]) v. Rhein: Melliand Textilber. **30**, 5 (1949).
[5]) H. Bab: Z. klin. Med. Festschr. Geh. Prof. Senator **1904**.
[6]) Linser: Dtsch. Arch. Klin. Med. **80**, Nr. 3 u. 4.
[7]) Pg. Unna: Biochemie der Haut (1913).
[8]) St. Rothmann: Handb. d. Haut- u. Geschlechtskrankh. v. J. Jadassohn **12** (Berlin 1929).
[9]) Bürgi: Die Durchlässigkeit d. Haut f. Arzneien u. Gifte (Berlin 1942).
[10]) R. E. Liesegang: Med. Kolloidlehre (Dresden 1935).
[11]) H. Süllmann: in Med. Kolloidlehre (Dresden 1935).
[12]) R. Jäger: Aufgaben d. Hautschutzes in Czetsch-Lindenwald und Schmidt-La Baume, Salben-Puder-Externa (Berlin 1944).
[13]) E. Lehnartz: Chem. Physiologie (Berlin 1943).
[14]) Mattews-Anderen: Die Textilfasern (1928).
[15]) E. Válko: Kolloidchem. Grundlagen d. Textilveredlung (Berlin 1937).
[16]) v. Czetsch-Lindenwald: Salben-Puder-Externa (Berlin 1944).
[17]) A. Jesionek: Biologie d. ges. u. kr. Haut (Leipzig 1916).
[18]) David de Jonge: Diss. (Berlin 1879).
[19]) v. Ziemssen: Physiologie.
[20]) Ullmann: Enzyklopädie d. Techn. Chem., Bd. 12 (Berlin 1923).
[21]) Krais: Färberei u. textilchemische Untersuchungen (Berlin 1940).
[22]) L. Peukert u. W. Schneider: Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **2**, 9 (1938).
[23]) L. Peukert: Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 1 (1940).
[24]) Ristenpart u. Petzold: Z. ges. Textilind. **1929**.

Aus dem Institut für Kolloidkunde und dem Medizinisch-Biologischen Laboratorium Poppenhausen a.d. Wasserkuppe

Quantitative Bestimmung von freien Alkalimetallen in Organosolen, insbesondere die Natriumbestimmung in Ätherosolen

Von Ferd. Jos. Lauer

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Oktober 1949)

Die quantitative Bestimmung einzelner Komponenten in Mehrphasensystemen ist oft mit Schwierigkeiten verbunden, wenn eine Komponente eine organische Flüssigkeit ist. Wird ein Organosol von Natrium mit dem Dispersionsmittel Äther genommen, so liegen besonders unklare Verhältnisse vor. Diese werden bei gasanalytischen Bestimmungen hervorgerufen durch den hohen Dampfdruck des Äthers bei niedrigen Temperaturen, durch Temperaturschwankungen und durch die Löslichkeit von Äther in Wasser, das als Sperrflüssigkeit oder Reaktionsmittel benutzt wird.

Eine Natriumbestimmung durch Druck- und Volummessungen ist nicht durchführbar, wenn etwa im abgeschlossenen System dem Natrium-Ätherosol unter Quecksilberabsperrung Wasser zugesetzt werden soll. Durch die Wasserzugabe entwickelt sich unter Zersetzung des kolloiden Natriums Wasserstoff. Der Gasraum enthält außer Wasserstoff auch Wasser- und Ätherdampf mit stetig wachsendem Partialdruck, so daß eine Volum-Druck-Bestimmung nicht möglich ist.

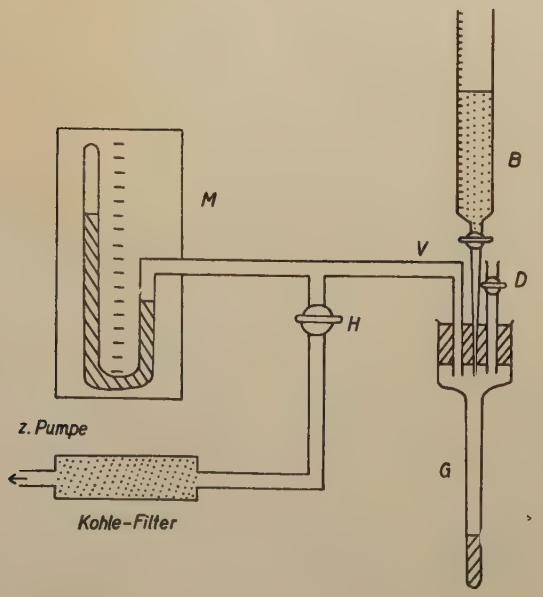


Abb. 1

Die Alkalibestimmung, im speziellen Fall die Natriumbestimmung, ist aber trotzdem durchführbar mit der in Abb. 1 dargestellten Apparatur. Die zu untersuchende Probe des Natrium-Ätherosols (1 bis 2 ccm) wird mittels einer geeichten Meßpipette in das Reaktionsgefäß G eingebracht. Durch einen Gummistopfen wird das Reaktionsgefäß G verschlossen. Das Glasrohr D mit Glashahn dient zum Druckausgleich und wird nach Einbringung des Stopfens geschlossen. Mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe oder einer anderen Vakuumpumpe wird das Reaktionsgefäß G über V so lange evakuiert, bis der Äther aus dem Ätherosol abgedampft ist. Nach wenigen Minuten des Evakuierens ist das Abdampfen beendet. Das kolloide Natrium haftet am Rande des Glases mit blauer Farbe. Das Manometer M zeigt den Vakuumstand und die Druckkonstanz an. Aus einer Bürette B wird Wasser (2 ccm) in das Reaktionsgefäß G gegeben. Der entwickelte Wasserstoff verursacht einen Druckanstieg, der mittels Manometer M gemessen wird. Zum Auffangen des abgedampften Äthers kann zwischen Hahn H und Saugpumpe ein Filter mit gekörnter A-Kohle geschaltet werden. Die Regeneration der A-Kohle erfolgt gemäß einer an anderer Stelle beschriebenen Anordnung[1]).

Beim Evakuieren des Äthers aus dem Ätherosol kondensiert sich leicht Wasserdampf aus der Luft am Reaktionsgefäß G infolge der starken Verdunstungskälte. Um eine Eisbildung an der Glaswandung zu verhindern und um gleichzeitig den Vorgang des Evakuierens zu beschleunigen, kann der Unterteil des Reaktionsgefäßes kurze Zeit in ein Becherglas mit Wasser getaucht werden.

Durch Kontrollversuche wurde die Apparatur geeicht. Mittels verschiedener Einwaa-

[1]) F. J. Lauer, Zbl. Chir. **1934**, Nr. 40, 2336.

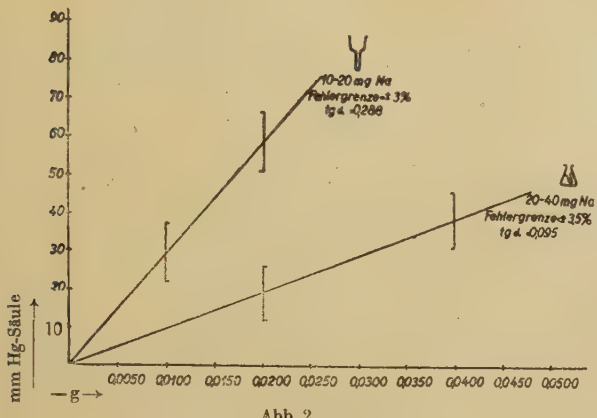


Abb. 2

gen von Natrium und unter Messung der zugehörigen Druckanstiege nach Wasserzugabe ließen sich Eichkurve und Fehlergrenzen für bestimmte Intervalle von Einwaagen ermitteln. In Abbildung 2 ist die Eichkurve für Ätherosole mit einem Natriumgehalt von 10 bis 20 Milligramm dargestellt, neben einer solchen für Ätherosole mit einem Natriumgehalt von 20 bis 40 Milligramm. Der Natriumgehalt bezieht sich auf die tatsächlich in dem zur Messung eingefüllten Sol enthaltene Natriummenge vor dem Evakuieren des Äthers. Die Ordinaten der Eichkurve geben den Druck des entwickelten Wasserstoff-Gases in mm-Hg-Säule unter Normalbedingungen an, die Abszissen der Eichkurven zeigen den Natriumgehalt in Gramm an. Die Einwaagen liegen auf und längs einer geraden Linie. Von Einwaagegruppen sind Mittelwerte gebildet, die sämtlich auf der Geraden liegen. Die Steigung der Geraden ist für verschiedene größere Einwaageintervalle verschieden. Die Fehlergrenzen sind aus Serienmessungen ermittelt und für die entsprechenden Intervalle angegeben. So beträgt die Fehlergrenze im Intervall der Eichkurve: 10—20 mg: ± 3% und im Intervall der Eichkurve: 20—40 mg: ± 3,5%. Die in den vorliegenden Intervallen benutzten Meßgefäße sind auf der Eichkurve schematisch dargestellt. Sie kennzeichnen gleichzeitig, daß bei Messungen eines Ätherosols mit 10—20 mg Natriumgehalt je eingebrachte Stoffmenge in das Meßgefäß die in Abb. 1 dargestellte Apparatur zu benutzen ist. Liegen größere Mengen Natrium vor, die dem Bereich des Intervalls 20—40 mg entsprechen, so muß zweckmäßig statt des gezeichneten Reaktionsgefäßes ein Erlenmeyer mit hineingestelltem Reagenzglas zur Aufnahme des Sols an der Apparatur verwendet werden.

Liegen kleinere Mengen Natrium im Ätherosol vor als 10 mg, so ist eine Eichkurve für das entsprechende Intervall anzulegen. Es erhöht sich dabei die Fehlergrenze. Das gleiche gilt für größere Natriummengen als 40 mg. Im Falle großen Natriumgehalts, etwa bei Pasten, ist es ratsam, durch Verdünnen mit wasserfreiem Äther den Gehalt so herabzusetzen, daß er in den Bereich der Eichkurven zu liegen kommt. Die abgebildeten Eichkurven wurden deshalb dargestellt, weil ihre Intervalle erfahrungsgemäß die bei der elektrischen Herstellung hochkonzentrierter Natriumätherosole vom Verfasser immer wieder gefundenen Natriumwerte enthalten. Die quantitativen Bestimmungen sind als Schnellanalysen durchführbar und geben einen Aufschluß über den Gehalt an wirksamem, freiem, metallischem Natrium in dem Ausgangssol. Eine Oxydation der Natriumteilchen im Sol ist nicht zu befürchten, da durch Evakuierung der Luft-Sauerstoff schon vor der Verdampfung des Äthers aus dem Reaktionsgefäß entfernt wurde.

Die Meßgenauigkeit des beschriebenen Verfahrens steht im Zusammenhang mit Stoffmenge und Größe des Meßgefäßes. Bei kleinen Stoffmengen ist die Gasentwicklung gering. Die entstehende Druckdifferenz wirkt sich in einem kleinen Meßgefäß mehr aus als in einem großen Meßgefäß. Eine große Stoffmenge läßt sich in einem kleinen Meßgefäß nicht analysieren, da die entwickelte große Gasmenge den Druck, d. h. die Druckdifferenz relativ zum Atmosphärendruck so erniedrigt, daß mittels verkürzten Barometers eine Druckmessung nicht mehr möglich ist. Für ein bestimmtes Gewichtsintervall des Natriumgehalts nimmt man also zweckmäßig ein Meßgefäß optimaler Größe, wie aus den Eichkurven zu ersehen ist. Um stets das gleiche Meßgefäß benutzen zu können, läßt sich auch ein Kunstgriff anwenden. Durch Zuschalten von Vakuumvolumen oder dessen Abschalten vermittels Öffnen oder Schließen von Schliffhähnen, die mit Glasbehältern verbunden sind, läßt sich der Vakuumrezipient auf eine optimale Größe bringen, die dem Natriumgehalt des Ätherosols optimal angepaßt ist.

In ähnlicher Weise wie für Natrium läßt sich eine quantitative Bestimmung anderer Alkalimetalle in Äther oder anderen organischen Dispersionsmitteln durchführen.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung von freien Alkalimetall-Kolloiden in Organosolen angegeben. Dabei wird das Organosol im Vakuum abgedampft und der kolloide Metall-Rückstand durch Wasserstoff-Entwicklung ermittelt. Aus Eichkurven läßt sich für jede Wasserstoffmenge der zugehörige Alkali-Metall-Gehalt ablesen. Das Verfahren ist ein Schnellverfahren.

Zur Eichung von Ostwald-Viskosimetern für die viskosimetrische Polymerisationsgradbestimmung

Von G. Schmidt (Hessisch Oldendorf | Weser) (Eingegangen am 16. Sept. 1949)

Für die viskosimetrische Polymerisationsgradbestimmung ist die exakte Messung der Viskositätszahlen eine selbstverständliche Voraussetzung. Nicht alle Viskosimeter sind für derartige Messungen geeignet. Am brauchbarsten sind wohl die Kapillarviskosimeter, einmal, weil über sie die meisten Erfahrungen vorliegen, zum anderen weil die physikalischen Grundlagen hierzu vielseitig überarbeitet und damit relativ einfach zu übersehen sind. Unter ihnen nimmt das Ostwaldviskosimeter wegen seiner einfachen Handhabung eine besondere Stellung ein. G. V. Schulz empfiehlt die Verwendung derartiger Viskosimeter für die Bestimmung hoher Molekulargewichte, sofern man sie so dimensioniert, daß die 2 wesentlichen Fehlergrößen, die mögliche Strukturviskosität und die Hagenbachsche Korrektur, vernachlässigt werden können. Dies setzt die Wahl verhältnismäßig enger Kapillaren voraus. Z. B. muß beim Messen in wässrigen Lösungen bei 30° C der Kapillaren-Radius unter 0,215 mm, d.h. die Ausflußzeit für Wasser über 170 sec liegen, wenn der Fehler weniger als 1% betragen soll. Für betriebliche Reihenmessungen bietet die Wahl so enger Kapillaren 2 Nachteile: einmal sind die Messungen sehr zeitraubend, zum andern werden sie umso diffiziler je enger die Kapillare ist; denn bei sehr engen Kapillaren stören bereits kleinste ungelöste Teilchen oder Fasern. Für betriebliche Messungen liegt danach ein Bedürfnis vor, die Polymerisationsgradbestimmung auch mit noch weiteren Kapillaren durchzuführen, und es soll im folgenden gezeigt werden, wie man dies — ohne Einschränkung der Meßgenauigkeit — erreichen kann.

Die bei der viskos. Molekulargewichtsbestimmung gesuchte Größe ist die spezifische Viskosität, die sich aus der relativen Viskosität ergibt. Beide Größen setzen bekanntlich die absolute Viskosität der kolloiden Lösung η_L in Beziehung zur Viskosität des reinen Lösungsmittels η_{LM} und es ist

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_L}{\eta_{LM}} \qquad \eta_{spez} = \eta_{rel} - 1$$

Wie wirken sich nun die Fehler der möglichen Strukturviskosität und die der Energieverluste nach Hagenbach auf die Meßergebnisse von η_L und η_{LM} aus, wenn man weite Kapillaren benutzt?

a) Strukturviskosität

Im allgemeinen wird man als Lösungsmittel für den hochpolymeren Stoff eine Newtonsche Flüssigkeit wählen, d.h. daß beim Messen der Viskosität des reinen Lösungsmittels η_{LM} mit einer Strukturviskosität nicht zu rechnen ist. Damit entfällt gerade bei der höchsten Auslaufgeschwindigkeit — bei der des reinen Lösungsmittels, deren Meßwerte als Bezugsviskosität in jeder Messung enthalten sind — ein möglicher Fehler in dieser Richtung.

Strukturviskosität tritt dagegen möglicherweise auf beim Messen der Viskosität η_L der kolloiden Lösung selbst. Da bei verhältnismäßig geringen Konzentrationen schon die Viskosität der Lösung rasch wächst, läßt sich der Strukturviskositätsfehler leicht ausschalten. Er entfällt, wenn man das Geschwindigkeitsgefälle in der Kapillare klein, im Grenzfall bei 0 hält. Nach Staudinger[2]) ist eine Änderung der Viskosität bei Steigerung des Geschwindigkeitsgefälles, also eine Strukturviskosität, erst von einem gewissen positiven Wert an bemerkbar, und G. V. Schulz gibt a.a.O. an, daß für Kettenmoleküle mit einem Polymerisationsgrad unter 2—3000 (gemessen an Polystyrol und Nitrozellulose) bei geringen Konzentrationen eine Strukturviskosität erst bemerkbar wird, wenn das Geschwindigkeitsgefälle größer als 1000 sec^{-1} wird. Das Geschwindigkeitsgefälle ist dabei definiert als

$$G = \frac{8\,V}{3\pi \cdot t \cdot r^3} \approx 330 \cdot \varrho \cdot \frac{r}{\eta}$$

wobei r = Radius der Kap., η = absol. Viskosität der Lösung, ϱ = Dichte der Lösung bedeuten. Im Falle $\varrho = 1$ wird also ein Strukturviskositätsfehler zu vernachlässigen sein, wenn $G < 1000$ oder

$$3\eta > r$$

bleibt. Dabei ist η in absol. Einheiten und r in cm zu messen. Da $\eta_{rel} = \eta/\eta_0$, gilt

$$\eta_{rel} > \frac{r}{3\,\eta_0} \qquad (1)$$

Mißt man z. B. eine wässrige Lösung bei 30°C, so ist $\eta_0 = 0{,}008$ und für $r < 0{,}024$ cm sind bis zu kleinsten Konzentrationen hin keine Fehler bezüglich Strukturviskosität zu befürchten. Wird aber eine Kapillare mit

[2]) Staudinger H., Organ. Kolloid-Chem. 108 (Braunschweig 1941).

$r > 0{,}024$ cm, und zwar mit $r = f \cdot 0{,}024$ benutzt, so sind nur die Werte fehlerfrei, deren relative Viskosität $> f$ ist. Ist z.B. $r = 0{,}037$ cm, so sind nur die Werte mit $\eta_{rel} > 1{,}5$ zur Auswertung heranzuziehen. Bei betrieblichen Messungen werden im allgemeinen höhere Werte für die relative Viskosität angestrebt, die dann nach Schulz-Blaschke[3]) auf $c \to 0$ zu extrapolieren sind[4]). Es ist

$$\left(\lim \frac{\eta_{spez}}{c}\right)_{c=0} = \frac{\eta_{spez}/c}{1 + k_\eta \cdot \eta_{spez}}$$

Die Verwendung einer Kapillare mit dem 1,5-fachen Radius führt zu Auslaufzeiten, die bereits $^1/_5$ der ursprünglichen betragen.

Auf Strukturviskosität braucht also keine Rücksicht genommen zu werden, sofern man nur die Werte zur weiteren Berechnung heranzieht, für die die Gleichung (1) erfüllt ist.

b) Die Hagenbachkorrektur

Während man im allgemeinen nur beim Messen der kolloiden Lösung selbst auf Strukturviskosität zu achten hat, spielt der Fehler, der durch Verlust an kinetischer Energie beim Durchlaufen der Kapillare eintritt, auch beim Messen der Viskosität des reinen Lösungsmittels eine Rolle. Ja, er wird gerade bei dieser letzten Messung am größten sein, da sie ja bei der größten Durchlaufgeschwindigkeit ausgeführt wird. Und alle Messungen der spez. Viskosität werden auf diese Viskositätszahl bezogen. Deshalb ist dem möglichen Fehler gerade hier eine besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Wollte man die Kapillaren so dimensionieren, daß auch dieser Fehler vernachlässigt werden kann, so müßte man sehr enge Kapillaren wählen, was — wie erwähnt — für betriebliche Messungen große Nachteile hat. Es gibt aber einen Weg, durch den auch bei weiten Kapillaren jeder Fehler, der durch Verluste an kinetischer Energie bedingt ist (Hagenbach-Korrektur), darüber hinaus jeder sonstige von der Durchlaufgeschwindigkeit abhängige Fehler, mit Ausnahme der Strukturviskosität, ausgeschaltet werden kann.

Jede Viskositätsmessung im Kapillarviskosimeter ist zunächst mit einem von der Durchlaufgeschwindigkeit abhängigen Fehler δ behaftet, und zwar ist die wahre Viskosität $\eta = \bar{\eta}(1 - \delta)$ wenn $\bar{\eta}$ den direkt gemessenen Wert bezeichnet. Die Hagenbach-Korrektur ist umgekehrt proportional dem Quadrat der Durchlaufzeit. Man kann sie bis auf einen Faktor der Größenordnung 1 aus den Dimensionen des Viskosimeters berechnen.

Dieser Fehler nun läßt sich beim Auswerten der relativen (und damit auch der spezifischen) Viskosität herausdividieren, wenn man die Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels durch die Kapillare nicht direkt mißt, sondern aus einer Messung mit einer Newtonschen Flüssigkeit höherer und bekannter Viskosität errechnet. Man muß nur hierzu eine Flüssigkeit wählen, deren Durchlaufzeit durch das Viskosimeter die gleiche ist wie die der zu messenden Lösung. Dann nämlich liegt der Berechnung der Durchlaufzeit für das reine Lösungsmittel ein Meßwert zugrunde, der mit demselben Fehler behaftet ist, wie die Durchlaufzeit der Lösung selbst, und in diesem Falle kürzt sich der Fehler beim Bilden der relativen Viskosität heraus.

Die über die Messung mit einer Newtonschen Flüssigkeit erhaltene, zu einer bestimmten Durchlaufgeschwindigkeit gehörige Durchlaufzeit soll als „reduzierte Durchlaufzeit (oder Auslaufzeit) des Lösungsmittels" bezeichnet werden. Diese „reduzierte Durchlaufzeit des Lösungsmittels" ändert sich — nach dem Gesagten — mit der Durchlaufzeit der Lösung, und die Eichung des Viskosimeters besteht darin, die zu verschiedenen Auslaufzeiten der Lösung gehörenden reduzierten Werte für das reine Lösungsmittel zu suchen.

In Formeln läßt sich das so ausdrücken. Wir bezeichnen

die Durchlaufzeit mit . . . . . t
die absol. Zähigkeit mit . . . . . η
die Dichte mit . . . . . ϱ
den (Hagenbach-)Fehler mit . . δ
die reduzierte Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels mit . . . . . $[t_0]$

wobei die Größen ohne Index sich auf die kolloide Lösung, dieselben Größen mit Index 0 sich auf das Lösungsmittel, die mit Index N sich auf die Newtonsche Flüssigkeit beziehen sollen.

Dann gilt offenbar

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\varrho \cdot t(1-\delta)}{\varrho_0 t_0 (1-\delta_0)} = \frac{\varrho \cdot t(1-\delta)}{\varrho_0 [t_0](1-\delta)} = \frac{\varrho \cdot t}{\varrho_0 [t_0]}$$

$$\eta_{spez} = \frac{\varrho \cdot t}{\varrho_0 [t_0]} - 1 \qquad (2)$$

Die Größe $\varrho_0[t_0]$ wird mit einer Newtonschen Flüssigkeit ermittelt. Auch hierbei gilt zunächst wie oben

[3]) J. prakt. Chem. **158**, 130 (1941).

[4]) Über die Anwendbarkeit der Schulz-Blaschkeschen Gleichung vgl. A. Wissler, Makromol. Chem., **3**, 5, 1949. Darüber hinaus hat sich diese Gleichung für Messungen an Pektinlösungen im Bereich $1{,}3 < \eta_{rel} < 20$ mit großer Genauigkeit bewährt, sofern man nur bei der Messung den Hagenbachfehler gemäß Abschnitt b) ausschaltet.

$$\frac{\eta_N}{\eta_0} = \frac{\varrho_N \cdot t_N (1-\delta_N)}{\varrho_0 [t_0] (1-\delta)}$$

Wird nun (nach Voraussetzung) $t_N = t$ gesetzt, so gilt

$$\frac{\eta_N}{\eta_0} = \frac{\varrho_N \cdot t (1-\delta)}{\varrho_0 [t_0] (1-\delta)} = \frac{\varrho_N \cdot t}{\varrho_0 [t_0]} = \frac{\varrho_N \cdot t_N}{\varrho_0 [t_0]}$$

woraus die Eichwerte zu

$$\varrho_0 \cdot [t_0] = \varrho_N \cdot t_N \cdot \frac{\eta_0}{\eta_N} \qquad (3)$$

bestimmt werden.

Die Eichung selbst sei an einem Beispiel erläutert:

Eine Kapillare mit einem Durchmesser von 0,742 mm soll geeicht werden für Messungen der Polymerisationsgrade von hochmolekularen Stoffen in wässriger Lösung bei 30° C. Als Eichflüssigkeit werde Schwefelsäure verschiedener Konzentration, ferner Anilin und Essigsäure verwandt. In der folgenden Tabelle sind die gemessenen Durchlaufzeiten neben anderen für die Auswertung der Gleichungen (2) und (3) nötigen Zahlen zusammengestellt.

Tabelle zur Eichung eines Ostwald-Viskosimeters

Eichflüssigkeit	Temp.	η_N*)	ϱ_N*)	t_N	$\varrho_0[t_0]$	η_{rel} ($\varrho=1$)
78,4 %ige H_2SO_4	30°C	13,4	1,700	199,4	20,24	9,83
68,06%ige H_2SO_4	30°C	7,1	1,581	114,2	20,34	5,61
58,84%ige H_2SO_4	30°C	4,3	1,478	74,1	20,38	3,64
39,04%ige H_2SO_4	30°C	2,07	1,289	41,2	20,52	2,01
19,83%ige H_2SO_4	30°C	1,22	1,131	28,0	20,77	1,35
Anilin	30°C	3,12	1,014	78,7	20,37	3,84
Anilin	1°C	9,83	1,040	238,5	20,19	11,83
83 %ige Essigsäure	30°C	2,02	1,059	48,9	20,50	2,38
	1°C	4,85	1,091	113,0	20,35	5,55
Demgegenüber wurde mit reinem Wasser direkt gemessen:						
H_2O	30°C	0,80	0,995	22,0	21,9	1,005

In der Tabelle bedeutet:

η_N = Viskosität der Eichflüssigkeit
ϱ_N = Dichte der Eichflüssigkeit
t_N = gemessene Durchlaufzeit der Eichflüssigkeit durch das Viskosimeter
$[t_0]$ = reduzierte Durchlaufzeit von Wasser (des Lösungsmittels)
ϱ_0 = Dichte von Wasser (vom Lösungsmittel)
η_{rel} = relative Viskosität der zu untersuchenden kolloiden Lösung für den Fall, daß deren Dichte $\varrho = 1$ beträgt

Trägt man die reduzierten Auslaufzeiten für das Lösungsmittel (hier für Wasser) über den zugehörenden relativen Viskositäten auf, so ergibt das eine Kurve, die mit steigendem η_{rel} fällt. Nach Gleichung (1) sind wegen der möglichen Strukturviskosität nur die Werte mit

$$\eta_{rel} > \frac{r}{3\eta_0} = \frac{0{,}0371}{0{,}024} = 1{,}54$$

für die Auswertung heranzuziehen. Nun nimmt die reduzierte Durchlaufzeit im Intervall $1{,}6 < \eta_{rel} < 11$ die Werte $20{,}6 > \varrho_0[t_0] > 20{,}2$ an. Für betriebliche Messungen wird es bei einer Meßgenauigkeit von 1% genügen, den Mittelwert $20{,}4 \pm 0{,}2$ zugrunde zu legen. Die relativen Viskositäten, die man mit dieser Basis errechnet, liegen um 7% höher als diejenigen, die man mit der direkt gemessenen Durchlaufzeit für Wasser (21,9) als Bezugszahl erhalten würde.

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren angegeben, das gestattet, den Hagenbachfehler im Ostwaldviskosimeter beim Messen der relativen (und damit auch der spezifischen) Viskosität von kolloiden Lösungen zu eliminieren. Danach ist es möglich, bei betrieblichen Polymerisationsgradbestimmungen mit relativ weiten Kapillaren zu arbeiten. Alle von der Durchlaufzeit abhängigen Fehler, mit Ausnahme von dem einer möglichen Strukturviskosität, werden vermieden, wenn man die Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels durch die Kapillare nicht direkt mißt, sondern aus Messungen mit Newtonschen Flüssigkeiten errechnet, deren (bekannte) Zähigkeit ungefähr gleich ist der Zähigkeit der zu messenden kolloiden Lösung. Die so berechnete Durchlaufzeit wird als „reduzierte Durchlaufzeit des reinen Lösungsmittels" bezeichnet. Sie ändert sich i. a. mit der relativen Viskosität der zu messenden Lösung. Es wird jedoch an einem Beispiel gezeigt, daß diese Änderung in den in Frage kommenden Viskositätsintervallen kleiner als 1% des Wertes der mittleren reduzierten Durchlaufzeit ist. Die reduzierten Werte sind immer kleiner als die am reinen Lösungsmittel direkt gemessenen (im Beispielsfall um 7%).

Die über die reduzierten Werte [nach Gleichung (2)] gewonnenen spezifischen Viskositäten einer Konzentrationsreihe folgen i. a. mit sehr guter Genauigkeit der Schulz-Blaschkeschen Konzentrationsfunktion. Es ist also möglich, die niedrigen Konzentrationen, bei denen ein zu hohes Geschwindigkeitsgefälle und damit Strukturviskositätserscheinungen auftreten können, zu vermeiden und den lim η_{spez}/c für $c \to 0$ aus Meßwerten an höher konzentrierten Lösungen nach der Schulz-Blaschkeschen Gleichung zu berechnen.

*) Die absoluten Viskositäten und die Dichten für die Eichflüssigkeiten und für Wasser sind dem Taschenbuch für Chemiker und Physiker von D'Ans-Lax (Berlin 1943) entnommen.

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)

Über das Hochelastizitätsintervall des Selens

Von H. Specker

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. Otober 1949)

Nach einer Arbeit von K. H. Meyer und I. F. Sievers[1]) besitzt das glasige Selen zwischen 70 und 73° C ausgesprochene hochelastische, kautschukähnliche Eigenschaften. Dünne Selenfäden lassen sich in diesem Temperaturintervall unter Wasser auf das zwei- bis dreifache ihrer ursprünglichen Länge reversibel dehnen; nach Untersuchungen von I. A. Prins und W. Dekeyser[2]) sind Selenfäden bei 70° C unter Wasser nur teilweise reversibel dehnbar. Es wurde nun versucht, diese Ergebnisse unter anderen Versuchsbedingungen zu bestätigen. Die Messungen wurden mit dem Höppler-Konsistometer durchgeführt.

Die in Abb. 1 eingetragenen Meßpunkte (Mittelwerte aus 6 Einzelbestimmungen) sind die maximalen Belastungszeiten, bei denen die Verformung noch vollkommen reversibel ist. Wie aus der Figur ersichtlich, liegen die Meßpunkte zwischen 35 bis 85° C auf einer Geraden. Das Temperaturintervall 70 bis 73° C zeigt keine Besonderheit. Man wird daraus den Schluß ziehen dürfen, daß die Verformungseigenschaften des glasigen Selens sich zwischen 35 bis 85° C kontinuierlich ändern, d. h. im Selenglas liegt nur ein sehr enges Relaxationsspektrum bzw. in gewisser Annäherung nur eine Relaxationszeit vor, die sich

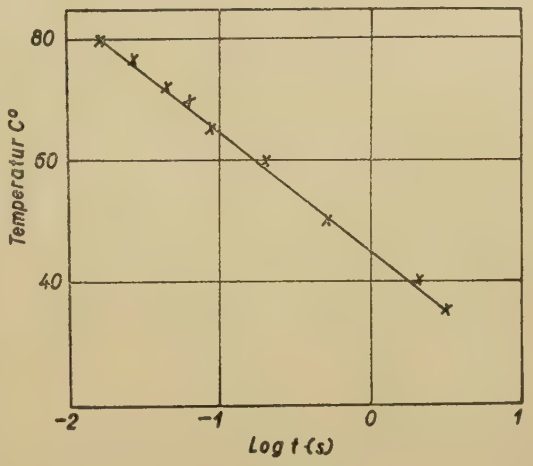


Abb. 1 Reversible Rückfederung in Abhängigkeit von der Temperatur beim Selenglas

mit der Temperatur stetig ändert. Die Versuchsbedingungen der eingangs erwähnten Autoren haben das eng begrenzte Hochelastizitätsintervall (70 bis 73° C) nur vorgetäuscht.

Ausführliche Zahlenangaben, weitere Figuren und die apparativen Möglichkeiten der eigenen Versuchsmethode werden demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

[1]) K. H. Meyer und I. F. Sievers, Naturw. **25**, 171 (1937).

[2]) I. A. Prins und W. Dekeyser, Physika [2] **4**, 902 (1937).

Patent-Berichte

Kolloidchemisch interessante organische Verbindungen III

Sammelbericht von Bruno Waeser (Kollmar)

(Eingegangen am 6. Juni 1949)

Wenn wir uns vornehmen, mit einigem Erfolg einen Überblick und insbesondere Anregungen hinsichtlich des im Titel gekennzeichneten Gebietes geben zu wollen, dann sind dazu einige Vorbemerkungen notwendig. Die Aufgabe, praktisch vollständige Patentzusammenstellungen zu verfassen, ist unlösbar, selbst bei Aussonderung aller jener Stoffgruppen, die organische und anorganische Bausteine in einem Molekül in sich vereinigen (sie werden in einem abschließenden Bericht berücksichtigt). Insbesondere werden also die Kohlen- und Erdölindustrie Fette und Öle, Eiweißkörper, Pharmazeutika usw. besprochen werden. Über diese Industriezweige liegen zwar aus früheren Bänden dieser Zeitschrift schon eine Reihe Arbeiten vor. Es ist jedoch bisher nicht der Versuch zu einer gemeinsamen Darstellung unternommen worden. Dabei reizen kolloid-technologische Gesichtspunkte nachdrücklich zu einer solchen, weil sich dann zahlreiche Zusammenhänge und Übergänge zeigen, die sonst unbeachtet bleiben würden, und weil sich gerade aus Grenzgebieten heraus oftmals interessante Ausblicke auf verheißungsvolles Neuland eröffnet.

Aus den vielen Tausenden von Patenten werden stets nur einige kennzeichnende zitiert. Einzelne Abschnitte, die im Brennpunkt neuzeitlicher Entwicklung stehen, sind geschlossen gewürdigt, während auf andere nur kürzer eingegangen ist.

Aus der Angew. Chem. **59**, 10 (1947), **60**, 88, 159—61 (1948), sind Beiträge von Lenhartz, Wegler und Rein von allgemeinem Interesse und auch der Beitrag von Walter [Angew.Chem. B **20**, 326 (1948)], über nichtmetallische Werkstoffe in USA hat größere Bedeutung für unser Thema. Das Gleiche gilt für eine Arbeit von Roe, Chem. Engng. **55**, 96 (1948), die in Chem.-Ing.-Techn. **21**, 148/49 (1949), zitiert ist.

1. Kohle und Erdöl

Seit den letzten Jahrzehnten ist ein starkes Vordringen des Öles zu verzeichnen. Trotzdem wird im Zeichen seiner Verknappung die Kohle wichtigster Energieträger und vor allem bedeutsamer Rohstoff bleiben, wobei nur an die Hydrierung (Bergius, DRP 304348, AP 1344671), die Vergasung[1]) und die Verschwelung erinnert sei. Es ist anzunehmen, daß Ölschiefer nicht allein durch die bisherigen Verfahren, sondern auch durch Druckbehandlung mit geeigneten Salzlösungen verarbeitet werden wird [(Angew. Chem. B 19, 79, 1947)]. Für seine Verschwelung findet zunehmend ein Verfahren Anwendung, bei dem sich das Gut im Schwelraum in der Schwebe befindet (FP 922423), wobei bemerkenswert ist, daß die Rückstände als Ausgangsmaterialien für Herstellung von Zementen und sonstigen Baustoffen in Betracht kommen. Handelt es sich um die Brikettierung von Ölschiefer, so ist das FP 922857 interessant, das bei 90—100 Grad im feuchten Zustande vorerhitzt und dann erst preßt. Auf das verwandte FP 52338/875783, das sich auf die Verkohlung zellstoffhaltiger Stoffe bei etwa 450 Grad in Gegenwart von Ammoniak oder Aminen zu Schmierölen bezieht, sei verwiesen.

Aus den vielen Veröffentlichungen über das Erdölgebiet seien die im Zentralblatt (West) 1948, II, 299—300, referierten Arbeiten von Frydlender und Henne angeführt. In Angew. Chem. B 20, 225 (1948) und in Chem. Ing. Techn. 21, 1, 129, 166 (1949) finden sich weitere Veröffentlichungen, die für das Gesamtgebiet der Kohleveredlung von großer Bedeutung sind.

Es ist unmöglich, auf die sehr zahlreichen Patente einzugehen, die allein die Brikettierung von Kohle zum Gegenstand haben. Kennzeichnend ist dabei die Art der Bindemittel, die zugesetzt werden sollen. Wir finden z. B. Asphalt (DRP 108197), Bitumen (DRP 153878) Baumrinde (DRP 134443), Sagomark (DRP 138303) sehr viele Abfallmaterialien oder Ölkuchen, Algenleime (FP 451522), Stärkekleister oder dgl. (DRP 122342, AP 2436146), Sulfitablauge (DRP 63042, 107223, 140542, 252439 und zahlreiche weitere), Teer (DRP 120350, 160617 usw.) sowie endlich Wasserglas (DRP 162637, 184225). Für unsere Arbeit ist unwichtig, daß sich bei der Nitrierung von Kohle Körper ergeben können, die für sich oder im Gemisch mit Teerölen, Stärke, Harzen, Kasein oder Melasse zur Herstellung von technischen Sprengstoffen Verwendung finden können. Bemerkenswerter bleibt, daß sich dabei Substanzen von kolloidem Charakter ergeben, die als Emulgatoren anwendbar sind. Bitumen wird für viele Verwendungszwecke in Vorschlag gebracht, so z. B. im EP 24922/10 für Karbidpatronen, im DRP 251710 für säurefeste Anstriche und im FP 396766 für säurefeste Zemente. Ein unendlich buntes Bild ergibt sich für den Teer. Wir finden ihn als Bestandteil von Beton (DRP 142136), von Gerbstoffen (DRP 135844), von Kunststeinen (DRP 14372), von Anstrichmassen (DRP 10685), von antiseptischen Pasten (DRP 175384, 237340), von Kautschukansätzen (Schweiz. P. 56605), von Schiffsbodenfarben (Dän. P. 16771, DRP 254767, EP 18308/11). Walther (Straßen- und Tiefbau 1, 6. 1947) berichtet über den Einsatz von Braunkohlenteer. Das FP 921811 bezieht sich auf die Fraktionierung von normalem Teer, während das FP 922798 die entsprechende Aufarbeitung von Tieftemperaturteer zum Gegenstand hat. Fast noch ausgedehnter ist die Patentliteratur über Teeröle.

Die Verwendung von Teerölen zur Imprägnierung von Holz und zur Bekämpfung von Schadinsekten ist durch so zahlreiche Patente geschützt, daß es zwecklos sein würde, hier nur einige davon zu zitieren. Die Reinigung von Teer zwecks Verwendung in der pharmazeutischen Industrie usw. betreffen die DRP 43145, 107239, 147163, 223868 usw. Die aus Rohteeren gewinnbaren Cumaronharze spielten eine Zeitlang eine wichtige Rolle (DRP 53792, 253437, usw.). Gemäß DRP 200524 soll Teer durch Zusatz von 12% ausgelaugter und getrockneter Gasreinigungsmasse in einen festen Asphalt überführt werden. Emulsionen von Teerölen oder dgl. werden im FP 921287 beschrieben; als Emulgator dient dabei feingepulverte bituminöse Braunkohle. Das FP 920781 bezieht sich auf Emulsionen von Anthracenölen, während die AP 2442075 und 2442077 die Herstellung von Emulsionen unter Zusatz von Triäthanolamin-Rizinolsäureestern zum Gegenstand haben. Nicht minder zahlreich sind die Patente, die sich auf Erdwachse, Montanwachse oder Ozokerit beziehen. Die auf vielfältige Weise nach vielen Patenten gereinigten Rohprodukte werden z. B. auf Bohnerwachsmassen (DRP 27316), auf Firnis (DRP 36368), auf Staubbindemittel (DRP 247417) und zu Wachsersatz (DRP 9110, 27316 usw.) verarbeitet. Technische Wachse sollen dem FP 891923 zufolge auch unter Zusatz von Stärke und Aminocarbonsäuren aufgebaut werden können. Das FP 922607 verwendet Polymerisate von Äthylen für den gleichen Zweck, während die FP 53439/895331, sowie das AP 2439463 die Reinigung entsprechender Rohmassen betreffen.

Die Verwendungsgebiete für Peche sind letzten Endes ähnlich. Wir finden darunter Staubbindemittel (EP 23469/10), Kautschukersatzmassen (DRP 119635 usw.). Asphalte (DRP 4999, 143147 usw.), Kunststeine (DRP 142136, 248912 usw.) und die verschiedenartigsten Emulsionen (DRP 248084, 269261 usw.). Die FP 922309 und 922469 erstrecken sich auf die Nachbehandlung von Pech mit Magnesia und auf die Verfestigung von flüssigem Pech. Bei den Paraffinen sind diejenigen Patente, die Herstellung und Reinigung in den Mittelpunkt stellen, ebenso zahlreich wie die Verwendungspatente. Das DRP 269963 bezieht sich auf Paraffinpapier, das DRP 16227 auf Druckfarbenherstellung mit Hilfe von Paraffinöl, das DRP 131345 auf Isoliermassen und das DRP 101222 (nebst vielen anderen) auf Erzeugung eines Wachsersatzes aus Paraffin. Im DRP 122388 wird vorgeschlagen, Eier durch Paraffinöl zu konservieren und in den DRP 162215, 204341 bzw. 240164 ist die Rede von Leinölzusätzen zur Erreichung des gleichen Zweckes für andere Nahrungsmittel. Nach Schmidt [Pharmaz. Zentralhalle Deutschlands 86, 146 (1947)], besteht „Obstabil" aus einer 5%igen Paraffinemulsion, in welche die zu schützenden Früchte kurz eingetaucht werden sollen. Im FP 899797 wird empfohlen, solchen Emulsionen einen Zusatz von Aminosäuren zu geben, denen überhaupt gute konservierende Eigenschaften zukommen. Die FP 52805, 52929/870491 behandeln technische Einzelheiten von Filtern für Herstellung von Paraffinen aus Braunkohlenteerölen.

Über das Gesamtgebiet der Asphalte liegt u. a. eine zusammenhängende Darstellung von Abraham vor [„Asphalts and allied substances"

[1]) Interessanter Beitrag von Klempt, Brennstoff-Chem. 30, 148 (1949), über HCN als Kohlenwertstoff.

2 Bd. 5. Aufl. (New York 1945)]. Es ist selbstverständlich, daß die Zahl der Patentvorschläge sehr groß ist, die sich mit der Aufbereitung von Rohasphalt und mit der Verwendung von Asphalt als Fußbodenbelag, als Stampfmasse für Straßen bzw. zur Herstellung von Steinen beschäftigen. Als Ersatz für Naturasphalte werden Massen aus Harz, Teer, Pech usw. beschrieben, von denen vorstehend bereits einige als Beispiele angeführt wurden. Auf die Fabrikation von Asphalten aus Petroleumrückständen oder Abfallsäuren erstrecken sich die DRP 35 77, 43 900, 267 126 AP 468 867 und sehr zahlreiche andere. Die Erzeugung von Asphaltlacken oder -kitten bildet den Inhalt der DRP 93 309, 129 166, AP 842 615 usw. Im übrigen werden Asphalte zum Gerben (DRP 258 992), für die Kautschukindustrie (DRP 119 635), als Anstrichmasse (DRP 211 329), als Emulsionsmittel (DRP 248 084) und zur Staubbindung (DRP 267 126) vorgeschlagen. Die Benutzung von Asphaltemulsionen im Straßenbau wird in den FP 917 517/8 und 918 344 im Einzelnen beschrieben. Im FP 923 838 wird ein Zusatz aus Holzmehl, Korkmehl oder Torf in Vorschlag gebracht, während das FP 923 172 Asphalt und Bitumen mischt, um Auskleidemassen für Behälter herzustellen. Wenn es sich um die Imprägnierung von Gesteinen mit Asphalt handelt, können Amine als Haftmittel benutzt werden (FP 918 066).

Holzteer spielt in kosmetischen Präparaten (DRP 237 028), als Desinfektionsmittel (DRP 143 777), ja sogar als Bestandteil von Düngemitteln (DRP 237 583, 247 119) eine Rolle. Im FP 921 741 wird vorgeschlagen, aus Steinkohle mit Erdöl, Kunstharzen und Chlornaphthalinen eine thermoplastische Kunstmasse zu erzielen. Der Raum verbietet, auf die sehr interresante Extraktion von Humussäuren und verwandten Stoffen aus bituminösen Kohlen einzugehen, die mit Salpetersäure vorbehandelt wurden [Ind. Engngn. Chem. **35**, 343, 1943; **39**, 925 (1947)].

Die Erdölindustrie steht, wie bereits betont wurde, heute im Vordergrund des technischen und wirtschaftlichen Interesses. Die Beschreibung der besonders in USA zu hoher Vollkommenheit entwickelten Reinigungs- und Crackprozesse nimmt in der Patentliteratur und im wissenschaftlichen Schrifttum einen sehr breiten Raum ein. Allein aus den Jahren 1942—47 gibt es viele wichtige Buchveröffentlichungen amerikanischer Fachleute, die auch für die deutsche Industrie voller Anregungen sind. Die neueste Form der Crackverfahren, die Fluid-katalyst-Prozesse, hatten in den USA bereits Ende 1943 eine Tagesleistungsfähigkeit von rund 160 Millionen Liter Rohöl. Um bei der drohenden Erschöpfung der natürlichen Erdölschätze eines Tages nicht in unangenehmste Lage zu kommen, beschäftigt man sich international nicht allein mit der Synthese von Kohlenwasserstoffen, sondern auch mit der Petroleumgewinnung aus entsprechenden Sanden mit Hilfe von Bakterien (Pennsylvania Crude Oil Association, Bradford) sowie mit dem Problem, Petroleum aus dem Plankton des Meerwassers nach Harder zu gewinnen.

Abgesehen von diesen „Zukunftsarbeiten" spielt das Erdöl in seinen verschiedensten Formen in der Patentliteratur schon seit langer Zeit eine erhebliche Rolle. So beziehen sich das EP 6165/11, 2058/81, das AP 641 962, die DRP 151 594, 28 982, 83 632. 176 366, 253 426 und das EP 12 158/11 auf die Verfestigung von Erdöl mittels Casein, Seife, Saponin, Wasserglas, Leim, Stärkekleister oder Hefe. Nach DRP 59 721 soll ein Erdölzusatz für Gerbbrühen nützlich sein. Die Kautschukregenerierung macht von Petroleumgemischen häufig Gebrauch (FP 423 133, DRP 126 968) und für die Industrie der Lacke und Firnisse gilt das Gleiche (DRP 92 142, Dän. P. 16 771 usw.). Die Entschwefelung wird gemäß vieler Patentvorschläge durch Bleioxyd oder Bleiverbindungen, Kupferoxyd, salpetrige Säure, Terpentinöl, Gerbextrakte oder dgl. bewirkt (AP. 378 246, DRP 43 145, FP 475/11, FP 913 349 usw.). Die Leuchtkraft kann durch Campher, Paraffin, Naphthalin usw. gesteigert werden (DRP 82 568, 86 689, 101 414). Eine Unzahl von Patentvorschlägen erstreckt sich auf die Verbesserung der Treiböle durch Äther, Schwefelkohlenstoff, Chlorate, Kolophonium, Nitrobenzol usw. bis hin zu den modernsten Inhibitoren (DRP 221 469, 229 579, FP 451 134, 451 301, 451 382, AP 2 443 569). Goudron ist nicht nur Mittel zur Lackentfernung (DRP 218 958), sondern wird auch benutzt, um zum Reinigen von Oberflächen zu dienen (DRP 229 193). Seifen mit Zusätzen von Petroleum, Benzin oder Benzol sind bereits aus den FP 83 66 bzw. 86 04 von 1888, den DRP 104 626, 267 439 und dem AP 1 049 495 bekannt. Heute ist es der Industrie geläufig, den Seifen auch andere Schutzmittel gegen Lichtwirkung oder Insektenbelästigung einzuverleiben.

Auf das sehr ausgedehnte Gebiet der Schmiermittel mit den vielgestaltigen Rezepten, von denen nur das DRP 95 902 mit der Kombination Erdöl-Wollfettseifen erwähnt sei, kann hier nur in Andeutungen bzw. einigen neuen Vorschlägen eingegangen werden. Das FP 891 934 hat die Verarbeitung der bei der Paraffinoxydation abfallenden Öle zum Gegenstand, während im FP 892 319 die Regenerierung gebrauchter Schmieröle durch Dampf geschildert wird. Nach den FP 918 180, 53 438, 53 718/889 619 usw. können Schmieröle durch geringe Mengen organischer Phosphorverbindungen in ihren Eigenschaften wesentlich verbessert werden. In den FP 917 907, 917 991, 918 764 und vielen anderen werden an Stelle der Phosphorverbindungen Diisobutylen, Glykole, Fette, Halogenkohlenwasserstoffe und sonstige Substanzen vorgeschlagen. Speziell in löslichen Ölen für Schneid- und Schleifzwecke sollen Zusätze von 0,1 bis 5% Natriumtetraphosphat besonders wirksam sein. Die FP 892 682, 919 152 beziehen sich auf Zusätze verwandter Art. Auch in zahlreichen weiteren Patenten aus der jüngsten Zeit wiederholt sich immer von neuem der Grundgedanke, Stoffe zuzusetzen, die geeignet sind, die Schmierfähigkeit und die Temperaturbeständigkeit von Schmierölen zu steigern. So findet sich im Schweiz. P. 249 872 ein Schmiermittel aus Mineralöl, Wachs und Kautschuk beschrieben, während das FP 53 126/891 170 die Rückstandslaugen der Papierherstellung für ähnliche Zwecke ausnutzen will. Auf verwandte Veröffentlichungen allgemeiner Art in Angew. Chem. B **19**, 207 (1947) und Chem.-Ing.-Techn. **21**, 152 (1949), sei verwiesen. Nitrophenolat soll ein besonders wirksamer Korrosionsschutz in Schmierölen sein (Schweiz. P. 246 477). Riemschneider hat über die Herstellung von Schmierölen im Zusammenhang mit der Pechhydrierung gearbeitet [Angew. Chem. B **19**, 92 (1947)].

2. Kunstharze

Von alters her werden Harze für viele Zwecke der Technik benutzt. Wir finden sie als Bestand-

teile von Kunststeinen (EP 20 219/11, DRP 162 858), als Zusatz zu Zelluloid (DRP 163 668), als Bestandteil von Lacken (DRP 200 919 und zahlreiche andere) oder von Asphalten (DRP 265 054). Interessant ist, daß im DRP 163 747 vorgeschlagen wird, Kolophonium nach Entfernen der flüchtigen Teile zu einer dunkelbraunen Masse zusammenzuschmelzen, die in Alkalilösung zum Weichmachen von Wasser dienen soll. Mit der Herstellung von Kolophonium, seiner Reinigung und Entfärbung beschäftigen sich viele Patente (z. B. DRP 142 459, 257 015 usw.). Es dient als Ersatz für Schellack (DRP 128 034), zur Steigerung der Entflammbarkeit von Benzin (FP 451 301), als Wachsersatz und zur Herstellung von Waschmitteln (DRP 228 081). Kopal, bekannter Rohstoff der Lackindustrie, wird in Mischung mit verschiedenen Lösungsmitteln für mannigfache Zwecke benutzt (DRP 3 678, 12 497 usw.) und ist auch als Bernsteinersatz von einiger Bedeutung (DRP 247 734). Schellack ist nicht allein Ausgangsmaterial für Gewinnung von Lacken und Wachsstoffen, sondern dient auch im Gemisch mit Kasein oder dgl. zur Fabrikation plastischer Massen (DRP 106 446, 123 815).

Es ist praktisch unmöglich, auf beschränktem Raum auch nur einen flüchtigen Überblick über die Entwicklung der modernen Kunststoffindustrie überhaupt zu geben. Von großer Bedeutung waren ja die DRP 214 194 und 222 543 von H. Baekeland, die eine neue Entwicklung einleiteten. In den DRP 206 904 und 219 209 wird zuerst vorgeschlagen, das Phenol durch Kresol, Naphthol usw. zu ersetzen, während die DRP 191 011, 222 512 usw. mit Terpentinöl, Naturharzen, Faktis, Zellulose, aromatischen Alkoholen oder dgl. kombinieren. Das DRP 226 887 bringt die Anregung, in Kunstharzmassen Metalle einzulagern, um die Wärmeableitung zu erleichtern. Interessant bleibt, daß in den DRP 256 407/08 und 262 022 empfohlen wird, Mikroorganismen, die sich als Kahmschichten auf geeigneten Nährböden bilden, auf Leder zu verarbeiten.

Die Kunststoffchemie selbst wird in sehr zahlreichen Buchveröffentlichungen des In- und Auslandes sowie in vielen Einzelarbeiten geschildert [z. B. Zentralbl. **1948**, I 526, 713; II 536; Angew. Chem. B **20**, 270 (1948); Chem.-Ing.-Techn. **21**, 146 (1949)]. Einzelheiten der Polymerisations-Reaktionen werden weiter in einer Fülle von wichtigen Arbeiten behandelt, die u. a. im Zentralbl. **1947**, I, 23; **1948**, I, 29—30; II, 581—586, und in Angew. Chem. B **20**, 270, 326 (1948), näher besprochen sind. Die FP 892 756, 920 912 beziehen sich auf einige allgemeine Verfahren, während in den im Zentralbl. **1947**, I, 93 und 175, zitierten Arbeiten besondere Gesichtspunkte der Strukturentwicklung von Kunststoffen erörtert werden.

Abgesehen von den in einem späteren Bericht zu erwähnenden Fluorkohlenwasserstoffen nehmen insbesondere die Polyvinylverbindungen in der Patentliteratur und auch im wissenschaftlichen Schrifttum einen sehr breiten Raum ein (FP 892 304, 917 406, 920 153, 919 134, AP 2 108 044, FP 919 660, 920 935, 921 950, 920 691, 924 114, 923 451, 923 941, 921 577, 53 853/913 159, AP 2 435 239, FP 923 762 53 851 und 53 852/913 164, 915 080, 925 026, AP 2 439 395, 2 438 857, DRP 642 886, 645 112, Schweiz. P. 246 878 als einige Beispiele). Ebenso mannigfaltig ist das Bild, das uns die Polystyrole bieten (FP 922 693, 918 165, 927 174, 927 576 usw.), wobei ferner auf wichtige Referate in Chem. Ztrlbl. **1947**, I, 556; II, 753, 931; **1948**, I, 342, 713—14, und in Angew. Chem. **59**, 253 (1947) aufmerksam gemacht sei. Mit dem Gebiet der Polyurethane beschäftigen sich nicht minder zahlreiche Veröffentlichungen und Patente (FP 892 361, 919 062, 893 478, 925 531, 892 989, AP 2 437 867, 52 968/845 917). Auf den richtungweisenden Bericht vom Bayer in Angew. Chem. **59**, 257 (1947), sei in diesem Zusammenhang besonders hingewiesen. Die zahlreichen Kunststoffe, die der Gruppe der Methacrylsäureverbindungen angehören, bilden den Inhalt weiterer Arbeiten und Patente, von denen hier nur die FP 892 085, 917 536, 921 022, 919 809, EP 427 494, 450 305, FP 922 735, 923 008, 893 461, 926 389, Schweiz. P. 249 127 und FP 53 047/858 868 erwähnt seien. Auch die Zahl der Patente über die Harnstoffkondensate reißt nicht ab (z. B. FP 892 147, 920 626, 923 281, 899 848, 899 959, 53 132/898175 und 893 026). Von Paquin rührt eine Anzahl von Veröffentlichungen her, die sich besonders mit den Umsetzungen von Harnstoff mit Sulfamiden beschäftigen [Angew. Chem. **59**, 252 (1947); **60**, 267, 316 (1948)].

Von besonderer Bedeutung sind die Beiträge, die sich auf Kunststoffe aus Lignin erstrecken, das z. B. unter Druck mit Natronlauge und Formaldehyd in Gegenwart von Ammoniak kondensiert werden soll [Ind. Eng. Chem. **37**, 1199 (1945); Modern Plastics **24** (4) 106 (1947))]. Die FP 906 994 und 921 697 schildern die Kondensation gemeinsam mit Phenol (vgl. auch FP 52 825/881 845 und Zentralbl. **1948**, I, 821). — Abschließend mögen Produkte erwähnt sein, die aus Sulfonamiden und Formaldehyd (FP 918 336), aus Estern ungesättigter Alkohole (FP 918 691), aus Glyzerinestern (FP 919 290), aus Gummilacken mit anorganischen Härtungsmitteln (FP 925 182), aus Glykolen (FP 919 729), aus Aminonitrilen (FP 919 176), aus Diphenylamin (AP 2 435 245), aus Hydrazin (FP 52 497/870 259), aus Thiokolen (FP 899 679) oder aus Anethol (FP 927 635) bzw. aus Isocyanaten (FP 893 464) aufgebaut werden sollen. Gemäß FP 926 638 sollen polymere Stoffe in flüssigem Chlor gelöst und dabei chloriert werden. Das FP 921 683 endlich erstreckt sich auf Diphenoxyderivate von Dicarbonsäuren.

Die Polymerisation von Äthylenkohlenwasserstoffen ist besonders in Verbindung mit der neuzeitlichen Entwicklung der Erdölindustrie und der Kohlenveredlung zu großer Bedeutung gekommen (z. B. FP 918 377, 919 810, 920 692, 922 940, 923 450, 923 314, 924 346, 922 518, 924 296, 924 461, AP 2 436 269, 2 442 330, FP 928 323). Zorn behandelt in Angew. Chem. **60**, (1948), 185, die Polymerisation von Äthylen zu Schmierölen näher. Im FP 920 897 wird die Herstellung einer hydraulischen Flüssigkeit aus geeigneten Estern in Verbindung mit polymeren Olefinharzen beschrieben. — Das FP 919 017 erstreckt sich auf Antioxydationsmittel für Erdölprodukte, die aus aromatischen Aldehyden bestehen. Mit der katalytischen Umsetzung von Kohlenwasserstoffverbindungen beschäftigt sich allgemein das FP 922 457, während die FP 53 439/895 331 die Reinigung speziell von wachsartigen Stoffen mit Schwefeldioxyd zum Ziele haben. Die Isomerisation spielt besonders für die Umwandlung von niedrigen Gliedern der Kohlenwasserstoffreihen eine bedeutsame Rolle (AP 2 435 691, 2 436 484). Das FP 927 328 und das Schweiz. P. 246 478 beziehen sich auf Polymere von Isobutylenen.

3. Kautschuk

Ein weiteres Glied der vielverzweigten Azetylenchemie ist die Kautschuksynthese, von der hier

m einzelnen natürlich nicht gesprochen werden kann. — Die Patentliteratur über die Gewinnung und Reinigung von natürlichem Kautschuk sowie über die Verwendung der verschiedenen Kautschuksorten ist recht ausgedehnt. Gemäß DRP 5109 findet Kautschuk sogar für Schmierzwecke und gemäß DRP 116126 in Asphaltmassen Mitverwendung. Ölkautschuk oder Faktis wird aus trocknenden Ölen mit Schwefelchlorür oder Schwefel gewonnen und dient z. B. gemeinsam mit Phenol und Formaldehyd zum Aufbau von Kunstharzen (DRP 273192) oder auch als Kautschukersatz (DRP 241056, 251613). Weiter ist er Zusatzmittel bei verschiedenen Kautschukmassen bzw. bei Guttapercha (DRP 97113). Auch aus Rüböl mit Schwefel unter Zusatz von Naphthalin entstehen ähnliche Kondensate (DRP 224040). Neuerdings wird Sojaöl für den gleichen Zweck in Vorschlag gebracht.

Über die Produktion von synthetischem Kautschuk[2]) und seine verschiedenen Typen liegen zahlreiche zusammenfassende Veröffentlichungen vor [Chem. Ztrlbl. **1947**, I, 175, II, 656—7, 948, I. 1013; Chem.-Ing.-Techn. **21**, 125 (1949)]. Das FP 921237 bezieht sich auf die Polymerisation von Olefinen in Form wässriger Emulsionen zu Kautschuk, während die Inhaber der FP 921707 und 927210 die Polymerisation in Gegenwart von Stickoxydul bzw. bei höheren Temperaturen in röhrenförmigen Reaktionskammern vornehmen wollen. In den FP 52418/891289 werden Polyvinylkautschuke näher beschrieben und im FP 915073 ähnliche Verfahren angegeben, die von Methacrylsäureestern ausgehen. Das FP 919164 empfiehlt, Kautschuk durch Destillate von Thuja-Teeren zu verbessern. Für die FP 918094 und 923466 ist charakteristisch, daß sie Natronsalpeter als Füllstoff für poröse Kautschukgegenstände verwenden wollen. Das FP 925008 bezieht sich auf die Vulkanisation im hochfrequenten elektrischen Feld. Das FP 899419 macht den Vorschlag, Rückstände der Dehydrierung von Äthylbenzol als Zusatzstoff für Kautschuk zu benutzen. — Sehr zahlreiche Erfinder und Firmen beschäftigen sich mit der Regenerierung von Kautschuk, die z. B. nach FP 919737 bei erhöhtem Druck unter Mitwirkung von Wasserdampf und Kohlenwasserstoffen erfolgen soll. Gemäß FP 919385 setzt man die zu regenerierenden Massen 10 Minuten lang bei 200 Grad hochfrequenten Wechselströmen aus. Die FP 919968/69 erstrecken sich allgemein auf die Verarbeitung von vulkanisierten Furfurylprodukten. In den FP 921441/42 wird wieder auf hochfrequente Wechselströme zurückgegriffen. Die FP 919860/61 erhitzen mit Phenolen, Aminen oder dgl. und das FP 928679 bezieht sich auf Phenylhydrazin im Gemisch mit Mercaptanen als Hilfsstoffe bei der Regenerierung. Das Schweiz. P. 247232 enthält interessante Einzelheiten der Wechselstrombehandlung.

Die sehr vielfältigen Verwendungsgebiete für Kautschuk können naturgemäß hier nur gestreift werden. Interessant ist das FP 918746, in welchem die Kombination von Kautschuk mit Fasern und Fäden unter Schutz gestellt wird und das FP 893372, das einen Alterungs- und Lichtschutz für Weichkautschuk in den Mittelpunkt stellt. In Chem.-Ing.-Techn. **21**, 166 (1949), wird ein neues Straßenbauverfahren mit Hilfe von in Asphalt eingelagertem synthetischem Kautschuk geschildert. In Chim. et Ind. **57**, 540 (1947), ist ein guter Überblick über die Hartgummierung von Metallgegenständen gegeben, der durch einen umfassenden Bericht in Ind. Eng. Chem. **39**, 1243 (1947), ergänzt wird. Auf verschiedene Einzelheiten der Polymerisation bei der Kautschuksynthese gehen die FP 899420/21 und 918746 sowie 924612 näher ein. Die Verbesserung der Vulkanisation mit Hilfe von oxydischen Katalysatoren oder anorganischen Beschleunigern haben das AP 2442330 und das FP 898974 zum Inhalt. Das FP 927477 setzt sich zum Ziel, Latex-Schaum durch Behandlung mit Ammoniak oder Natronlauge zu verbessern und das FP 926368 bezieht sich auf die Kombination von Zellstoffasern mit Kautschuk. Kautschukabfälle sollen nach Schweiz. P. 247195 durch Trockendestillation in brennbare Gase überführt werden. Das Schweiz. P. 250663 hat die Herstellung von Guttapercha aus Mischpolymerisaten zum Gegenstand und ähnelt darin dem FP 917407. Auf einen sehr aufschlußreichen Gesamtüberblick in Modern Plastics **25** (10), 91 (1947), sei abschließend besonders verwiesen.

4. Faserstoffe[3])

Die bisher betrachteten Gebiete sind in mehr als einer Beziehung mit dem der natürlichen und künstlichen Faserstoffe mehr oder weniger verwandt. Es kann hier selbstverständlich nicht der Ort sein, um auf irgendwelche Einzelheiten näher einzugehen, zumal die Patenttätigkeit bis in die letzte Zeit hinein außerordentlich rege gewesen ist (z. B. AP 2437686/87, FP 52875/880530, Schweiz. P. 247235).

In Textile World **97**, 150, 122 (1947), ist die Rede z. B. von den Natriumsalzen der Carboxymethylzellulose, während in Modern Plastics **24** (1), 127 (1947), besonders auf Zellulosepropionate eingegangen wird. Die FP 892843/44 beanspruchen die Gewinnung von Fäden oder Filmen aus Zelluloseäthern [Modern Plastics **24** (8), 120 (1947)]. Das FP 917807 erstreckt sich allgemein auf Zelluloseazetat. Die Bedeutung der im Brennpunkt des Interesses stehenden synthetischen Fasern Nylon und Perlon spiegelt sich in einer gewaltigen Fülle von Veröffentlichungen und Patenten [z. B. FP 918974, 919132, 921370, AP 2156300, FP 919399, FP 891397, 891995/96 usw., s. a. Angew. Chem. **60**, 159 (1948)]. Nicht minder zahlreich sind diejenigen Patente, die sich auf die Verwendung von Polyamiden zum Aufbau sonstiger Kunstmassen beziehen: FP 922921, 925117, 921856, 921974, 923314, 924526, 925324, 924990, 899212, 926626, 53170/879697, 893493, 927307, 928550 Schweiz. P. 247713, FP 907476, 907479/80 und viele andere. Die Caprolactame speziell bilden den Gegenstand der FP 889558, 892120, 892377, 892926 und zahlreicher weiterer. Zu einem sehr viel bearbeiteten Gebiet sind auch diejenigen Kunstfasern geworden, die Eiweißstoffen ihren Ursprung verdanken [Ind. Eng. Chem. **37**, 1194 (1945); Text. Weekly **34**, 932 (1944)]. Die Verarbeitung von Erdnüssen und Sojabohnen auf Faserstoffe dehnt sich immer mehr aus, aber auch die Veredelung von Kaseinfaserstoffen z. B. durch Azetylierung wird weiter bearbeitet (FP 892807, 893079). Auch Glykolderivate spielen eine gewisse

[2]) Howard, Buna Rubber, 2. Aufl. (New York 1947).

[3]) Sherman, The New Fibers (New York 1946) [wichtiger Patentteil].

Rolle (Melliand Textilber. **28**, 345 (1947); FP 886 809, 53 478/879 250). Im FP 922 690 wird der Vorschlag gemacht, Äthylenglykol mit Diphenyldicarbonsäuren katalytisch zu kondensieren. Das Gebiet der Acrylnitrilfasern wird im Zusammenhang in Angew. Chem. B **19**, 115, 150 (1947), Modern Plastics **25** (10), 91 (1947), und Ind. Eng. Chem. **39**, 222, 929 (1947), eingehend behandelt. Auf die einschlägigen FP 926 737, 926 740 und das AP 2 439 865 sei verwiesen.

Von Eckert und Kanert [Kunstseide u. Zellwolle **25**, 243 (1947)] ist der Aufschluß von Flachs mit Ozon empfohlen worden. Kirst [Melliand Textilber. **28**, 314 (1947)] will waschfeste Wolle durch Einwirkung von Chlormethyläthern erzielen. Die FP 919 432 und 919 507 stecken sich das Ziel, die Eigenschaften der Wollfasern durch Waschen mit Kresolsulfonsäurelösung zu verbessern.

5. Lacke usw.

Die Lacke sind vielfach genetisch untrennbar verknüpft mit jenen Stoffklassen, die in den vorstehenden Abschnitten bereits behandelt wurden. Die Lack- und Firnisindustrie ist mit ihren Nebengebieten viel zu ausgedehnt, um auf gedrängtem Raum auch nur flüchtig gestreift werden zu können, so begnügen wir uns mit einigen besonders kennzeichnenden Referaten. Nitrozelluloselacke werden schon in den DRP 10 210, 12 778, 14 625 beschrieben, während sich das FP 412 388, das Belg. P. 229 396 und die DRP 211 520, 211 573 usw. auf Azetyl- und Hydrozelluloselacke beziehen. Die Herstellung von Kautschuklacken bildet bereits den wesentlichen Inhalt des DRP 12 769. In Rayon Text. Monthly **28** (10), 94 (1947), findet sich eine wichtige Zusammenstellung über Alkydharzlacke.

Das FP 919 629 erstreckt sich auf Phenol-Aldehyd-Lacke, während die FP 917 895 und 919 391 kolloide Lösungen von Aminotriazinaldehyden zum Gegenstand haben. Das FP 892 832 bezieht sich auf Alkydharzlacke und das FP 920 567 und solche aus Melamin und Formaldehyd. Von FP 919 231 wird empfohlen, Anstrichmassen aus Kunstharzen, Beizsäuren und geeigneten Lösungsmitteln zu entwickeln. Die Inhaber des FP 926 717 wollen wieder von Phenolen, Formaldehyd und Alkydharzen ausgehen. Mit Furfurylalkoholen soll nach FP 923 828/29 gearbeitet werden. Im FP 923 602 wird angestrebt, Kolophonium in Gegenwart von Terpentinöl mit Halogensalzen unterhalb 200 Grad zu behandeln und dann mit Phenolen zu kondensieren. Teerfraktionen, die bei einem Unterdruck von 12 mm zwischen 160 und 400 Grad destilliert sind, benutzt man gemäß FP 892 367 zur Herstellung von öligen Lacken für Metalldrähte oder dgl. Nach FP 892 083 soll man von Harnstoff, Melamin oder Aminoderivaten ausgehen und nach FP 920 338 Schutzüberzüge aus Glycerin und Glutinen herstellen. Öle, die aus Kolophonium bei 800—900 Grad erzielt wurden, sind für Hautpflege, Desinfektion usw. besonders geeignet (FP 893 639). Im FP 892 872 wird die Gewinnung von trocknenden Bindemitteln aus Tetrahydrofuran beansprucht und im FP 893 478 ein Plastizierungsmittel auf Basis von Diurethanen unter Schutz gestellt. Das FP 907 457 will Kolophonium katalytisch decarboxylieren. Das Abziehen der Lackfilme von Holz- oder Metalloberflächen soll durch Lösungen von Valero- bzw. Butyrolacton erleichtert werden (AP 2 438 038). Die FP 53 478/879 250 bevorzugen Kondensate aus Carbalkoxyglykolen.

6. Holzchemie

Wenn auch nicht daran gedacht werden kann, die Verarbeitung von Holz[4]) durch Destillation oder Verzuckerung bzw. die Herstellung von reiner Zellulose aus Holz mit in den Kreis der Betrachtungen einzubeziehen, so muß doch einigen Nebengebieten eine kurze Ausführung gewidmet werden. Da ist vor allem das Holzöl, das gemäß DRP 178 894 für Polituren, gemäß DRP 200 746, 246 443 usw., EP 636/10, 16 758/10 für plastische Massen, gemäß DRP 180 621, 204 389 usw. für Linoleum oder gemäß AP 986 931 für Kautschukregenerierung Verwendung finden soll. Casein-Holzöl-Lacke werden u. a. im DRP 224 501 beschrieben. Mit der Fabrikation von Terpentinöl und seiner Reinigung beschäftigen sich sehr viele Patente, auf die hier verzichtet werden kann. Nach DRP 87 904 soll Terpentinöl als Hilfsmittel bei der Gerberei nützlich sein. Mit Formalin und Schwefelsäure soll es sich zu Kunstharzen vereinigen lassen (DRP 191 011) und gemäß DRP 206 048, 221 066 bei der Regenerierung von Kautschuk wertvolle Dienste leisten. Die Vereinigung von Lacken mit Seifen wird für die verschiedensten Zwecke beansprucht, wie z. B. aus dem FP 141 664 sowie den DRP 254 129, 263 383 hervorgeht. Auf die interessanten Verfahren zum künstlichen Trocknung von Holz durch Dämpfe von Benzol, Alkohol oder dgl. mag abschließend lediglich verwiesen sein (AP 2 435 218 und 2 435 219).

7. Fette und Öle

Viele Zweige des Gebietes der Fette und Öle (Chem. Ztrlbl. **1947**, I, 463) liegen von vornherein außerhalb unseres Themas. Das Verdicken fetter Öle kann z. B. durch Behandlung mit Aluminiumchlorid (DRP 150 882) bzw. mit Halogenschwefelverbindungen (DRP 239 002) oder für den Fall des Sojaöles mit Salpetersäure (DRP 224 040) bzw. für Terpentinöl mit Kalk und Schwefel (DRP 267 476) oder mit Borfluorid (FP 452 688) bewirkt werden. Für die katalytische Fetthärtung ist die Verwendung von Nickelüberträgern nach DRP 141 029 von grundlegender Bedeutung. Interessant ist, daß Fischöle in Gegenwart von Platinschwamm mittels Ozon (DRP 125 139) gehärtet werden können. Unter den vielen Vorschriften für Herstellung von Fettemulsionen fällt das DRP 231 449 auf, das Formaldehyd und Ammoniumalginat mitverwendet. Auch Schmiermittel[5]) auf Basis von Rüböl sind vielfach in Vorschlag gebracht worden (DRP 52 166, EP 18 333/12). Wachse jeder Art finden in der Technik ausgedehnte Anwendung. Als Beispiele mögen das DRP 50 006 über einen Ebonitersatz aus Bienenwachs, Öl, Kautschuk, Schwefel und Bimsstein sowie die DRP 122 451, 148 168, 188 712 usw. erwähnt seien. Ebenso umfangreich ist das Gebiet des Leinöls. Außer in zahlreichen Lacken und Farben finden wir es als Zusatz für wasserabweisende Mörtel (DRP 200 968, 210 541, 211 877, 253 613 usw.). Leinöl dient auch zur Herstellung von Linoleum, Linkrusta und wasserdichten Ölpapieren (AP 342 175). Schon frühzeitig ist darauf hingewiesen worden, daß Sojaöl ein Ersatzmittel für Leinöl sein kann (EP 9045/11). Bei der Regenerierung von Gummiabfällen macht man auch von Leinöl Gebrauch (DRP 109 827, FP 423 133), daneben findet aber auch Rizinusöl (DRP 120 810) und Holzöl (AP 986 931) Verwendung. Fermente

[4]) Ind. Eng. Chem. **38**, 890 (1946); ferner FP 876 022, 893 431, 921 774, 925 368 usw.

[5]) Seifensied.-Ztg. **73**, 133, 153, 173 (1947).

es Rizinussamens spalten Leinöl in Fettsäure nd Alkohol (DRP 188429, 188511 usw.). In en DRP 162215, 204341 und 240164 wird vor- eschlagen, Überzüge aus Leinöl, Wachs und araffin zum Schutz von Nahrungsmitteln zu be- ıtzen. Gemäß DRP 111484 können Schmier- ittel auf Mineralölbasis durch Zusatz von 5—10% lfirnis verbessert werden.

Das Schwergewicht der Verwendung von La- olin oder Wollfett[6]) liegt natürlich in der echnik der Salben und Cremes. Daneben enthält e Patentliteratur aber auch viele Vorschläge, e sich auf Lanoylglycerin (DRP 99502 usw.), uf Wollwachs (DRP 55110, 76613) und auf Vollpech (DRP 225911) erstrecken. Raupenleime önnen nach DRP 56491 und Imprägniermittel ach DRP 253965 aus Wollfett aufgebaut werden. Iochwertige Emulsionen enthalten häufig Woll- ett und Vaselinöl (DRP 159526 usw.). Präpa- ıte aus Wollfett und Azeton werden im DRP 10634 beansprucht, während das DRP 234502 die lerstellung eines Wachsersatzes aus Wollfett zum iele hat. Im AP 2442533 wird ein Verfahren be- chrieben, das darauf hinaus läuft, die Fette von leerestieren auf die verschiedenen Triglyzeride ufzuarbeiten. Glyzerin, in zahllosen Rezep- ıren maßgeblicher Bestandteil, soll, wie schon rüher in Deutschland, seit Januar 1949 in Hou- ten (Texas) synthetisch aus Propylen (Chlo- erung, Verseifung) gewonnen werden (Jahres- apazität 15000 t).

Abgesehen von biologischen Verfahren zur ettsynthese [Molkerei-Zeitung **1,** 123 (1947)] ndet die Oxydation von Paraffinen zu Fettsäuren öchstes Interesse [vgl. Wachs u. Reitstötter, ngew. Chem. B. **20,** 61 (1948); Thomas u. Veitzel, Dtsch. med. Wschr. **71,** 18 (1946); Chemisches Zbl. **1947,** I, 1243; **1948,** I, 1301, u. 302]. Nach FP 891934 sollen die Abfallöle der Paraffinoxydation verestert werden und nach FP 99855 die neutralisierten Abfallkondensate zur Vorrichtung von rohen Fellen und Häuten dienen. Eine ganze Reihe von Patenten (z. B. FP 918442, 18908, 918963) setzt sich zum Ziel, Gemische öherer Fettsäuren einem besonderen Trennungs- erfahren zu unterwerfen.

Im AP 2435005 findet sich der Gedanke, Schutz- alben unter Zusatz von Insekticiden und licht- chützenden Stoffen zu entwickeln. Die Umwand- ıng flüssiger Öle in feste Fette namentlich für echnische Zwecke wird gemäß AP 2442531 durch Erhitzen mit Natriumalkoholat bewirkt. Das Schweiz. P. 249367 setzt Ölsäure zur Erreichung des glei- hen Zieles mit Hydrazinhydrat um. Hinsichtlich er Verwendung der Fette als Nahrungsmittel sei z. B. auf die AP 2442536—538 über Butterbehand- ıng und namentlich auf das grundlegende Werk on Ziegelmayer, Ernährung des deutschen Volkes (Dresden—Leipzig 1947) S. 163 ff., auf- nerksam gemacht. Als Beispiel eines Fettersatzes ür technische Zwecke, sei das FP 893112 ange- ührt, in dem die Alkalylester von Benzol-o-dicar- onsäuren für solche Zwecke beansprucht werden.

Über das als Emulgator und hochwertiges Nah- ungsmittel unübertroffene Lecithin sei auf eine chöne Zusammenstellung von Frydlender in Rev. Prod. chim. Actual. sci. réun. **50,** 145 (1947), ufmerksam gemacht. Nach AP 2435626 genügen ereits 0,005—1% Lecithin um Öle winterfest zu nachen.

[6]) Rev. Prod. chim. Actual. sci. réun. **50,** 91 1947).

8. Synthetische Wasch- und Schaummittel

Während die Seifen, die ja außer Fettsäuren noch anorganische Bestandteile enthalten, erst in einer späteren Arbeit berücksichtigt werden (lediglich auf die DRP 77810, 136917 und 217026 des Stearinsäuregebietes sei verwiesen), sollen an dieser Stelle den synthetischen Wasch- und Schaummitteln wegen ihrer großen allgemeinen Bedeutung einige Ausführungen gewidmet sein. In Seifensieder-Ztg. **72,** 174 (1946); **73,** 163, 182 (1947); Pharmazie **III,** 215 (1948), und Angew. Chem. B **19,** 72 (1947), finden sich interessante Zusammenfassungen über das in rascher Entwicklung befindliche Gebiet. Das FP 892946 steckt sich das Ziel, Mersolate, Igepone, Nekale usw. höher-molekulare Polyuronsäuren aus Leinsamen, Pflanzenschleimen oder Algen zu verbessern. Im FP 917627 werden Kondensate aus Arylhydrazinen und geeigneten Carbonsäuren besonders herausgestellt. Gemäß AP 2421707 sind monosubstituierte Dialkanolpiperazine als Schaummittel besonders wertvoll und den Saponinen weit überlegen. Das FP 902228 schildert die Herstellung solcher Mittel aus Nitroverbindungen und Aminen, während es nach FP 907013 zwecks Stabilisierung von Schaum nützlich ist, Abbauprodukte von Skleroproteiden zuzusetzen. In den FP 749227 und 893414 ist der Gedanke verankert, ähnliche Eiweißabbauprodukte aus Lysalbin- oder Protalbinsäure, die mit Methacrylaten umgesetzt worden sind, als Hautreinigungsmittel zu benutzen. Eine ganze Anzahl von schweizerischen Patenten (z. B. 248683/84, 249001 bis 004, 247918/19 und FP 893257) bezieht sich auf Kondensationsprodukte von Fettsäurederivaten mit Azetonsulfonsäuren, Thiolglykolsäuren, Triäthanolamin oder Pyrazolonsulfosäure. Mit einem Hinweis auf die Veröffentlichung von Stearns und Mitarbeitern in J. chem. Physics **15,** 496 (1947), über die Löslichkeitsverhältnisse von Kohlenwasserstoffen in Lösungen von Lauraten oder Myristaten sei dieser Abschnitt abgeschlossen. Die angezogene Veröffentlichung beansprucht besonderes Interesse, weil es sich dabei um echte organische Kolloide handelt.

9. Eiweißkörper

Es ist nicht beabsichtigt, auf die Bedeutung der Eiweißstoffe für die menschliche und tierische Ernährung einzugehen [vgl. Ziegelmayer, Ernährung d. Deutschen Volkes (Dresden-Leipzig 1947), S. 112 ff. und an vielen anderen Stellen, sowie Felix, Angew. Chem. **60,** 231 (1948)]. Darüber hinaus ergeben sich aber in technischer Beziehung so viele interessante Einzelheiten, daß sie in vorliegendem Bericht wenigstens gestreift werden müssen. So findet Globulin mit Alkali zum Leimen von Papier Anwendung (DRP 268857) und Blutalbumin ist als Bestandteil von Linoleummassen (DRP 175414), von Kunststoffen verschiedenster Art (FP 420164) und von Anstrichmitteln (DRP 186272) bemerkenswert. Seifen können zur Bindung des freien Alkalis Eiweißstoffe zugesetzt werden (z. B. DRP 112456, 183187, 239828 usw.). Gemeinsam mit Fichtenteer dient Albumin zur Fabrikation von Salben (DRP 237340). Auf Albumosenbrot bezieht sich das DRP 144288, während die DRP 37955, 63353, 84551 usw. die Verarbeitung von Bluteiweiß zum Gegenstand haben. Über Casein liegen sehr zahlreiche Patente vor, von denen die DRP 115681 und 11309 genannt seien, weil sie die Gewinnung von Casein aus Sojaölkuchen bezwecken (Angew. Chem. **1914,** 208). In den vorherstehenden Abschnitten war bereits

an verschiedenen Stellen die Rede von Kunststoffen, die aus Casein und Formaldehyd oder ähnlichen Substanzen aufgebaut werden können. Mit der Herstellung von Klebemitteln oder Kitten auf gleicher Basis beschäftigen sich ab DRP 18231 viele Erfinder. Caseinkalkfarben und ihre Herstellung werden ab DRP 122451, Caseinseifen im DRP 193562, Caseinmilch in den DRP 167863 und 202468 sowie endlich pharmazeutische Caseinpräparate im DRP 179185 beansprucht. Das reine Fischeiweiß ist nicht allein für Ernährungszwecke, sondern auch als Grundlage einer verspinnbaren Faser wertvoll [Melliand Textilber. **27,** 287 (1946)]. In den FP 52529/880141 wird die Extraktion von Eiweißsubstanzen aus Fischen und ihren Abfällen durch Behandlung mit Sodalösung bei mäßig erhöhter Temperatur näher beschrieben. Ein ungeheuer wichtiger Rohstoff ist die Sojabohne, deren Bedeutung nicht allein auf dem Nahrungsmittelsektor, sondern auch auf technischem Gebiete liegt (Chem. Ztrlbl. **1947,** I, 471; **1948,** II, 655). In USA hat sich speziell eine ausgedehnte Industrie entwickelt, die die Sojabohne auf Fette und Eiweiß und auch auf Faserstoffe bzw. plastische Massen sowie verwandte Produkte verarbeitet. Die FP 892807 und 893079 erstrecken sich auf ein Verfahren zur Azetylierung von Casein zwecks Herstellung von Kunstfasern. Bei der Herstellung von Bluteiweiß wirken Schwefelsäureester von Polysacchariden verhindernd auf die Koagulation. Das AP 2434672 steckt sich das Ziel,Getreidedestillationsrückstände abzusieben und einer Vakuumeindampfung zu unterziehen, um Futtermittel mit löslichem Eiweiß und Vitaminen zu erzielen. Der Aufschluß von natürlichen Eiweißträgern z. B. mittels Pepsin oder Salzsäure spielt technisch eine bedeutsame Rolle, weil er zu Aminosäuren führt, die in der Nahrungsmittelindustrie und der Medizin gleich bedeutsam sind (FP 893143; Chem. Zbl. **1948,** II, 238). Physiologisch ist die Einführung von Schwefel in Eiweißstoffe von erheblichem Interesse, weil dadurch aus minderwertigeren Eiweißstoffen biologisch hochwertigere entstehen [Angew. Chem. **60,** 7, 308 (1948); vgl. auch Chem. Ber. **82,** 131 (1949)].

10. Milch und Molke

Unter Hinweis auf das bereits mehrfach zitierte Werk von Ziegelmayer sei vorausgeschickt, daß eine Besprechung der Bedeutung und Verarbeitung von Milch und Molke in der Molkerei- und Nahrungsmittelindustrie hier außer Betracht bleibt. Was speziell die Molke anbelangt so ist zu sagen, daß ihre überhöhte Bedeutung in den Kriegsjahren inzwischen einer nüchternen Betrachtung Platz gemacht hat. Genau wie nach dem ersten Weltkrieg erinnert man sich gegenwärtig daran, daß der Wasserballast von rund 95% eine günstige Nutzbarmachung wirtschaftlich in den meisten Fällen ausschließt. Für den Kolloidchemiker wird aber die Molke reizvoll bleiben, weil sie als Abfallstoff sehr billig zur Verfügung steht, obwohl der in manchen Gebieten fast zur Verfütterung[7]) an Schweine zu teuer ist, und weil sie ein kolloiddisperses System darstellt, das zur Auswertung einlädt. Über die verschiedenen Verwertungsvorschläge gibt u. a. Schulz in Milchwissenschaft **1/2,** 55, 77 (1947), anhand der Patentliteratur einen guten Überblick. Die Fabrikation von brauchbarer Trockenmolke ist genau wie die Erzeugung von Trockenmilch (Schweiz. P. 248787) nicht einfach Molke ist ein guter Ausgangsrohstoff zur Herstellung von Milchzucker und von Milchsäure (Chem Zbl. **1947,** I, 92, 953; **1948,** II, 196). Nach Wer ner[Milchwissenschaft **1,** 11 (1946); **2,** 149 (1947) wird Milchzucker nur dann aus eingedickter Molk in reinweißem Zustand erhalten, wenn das Vita min B_2 durch Vorbehandlung mit Aktivkohle ode dgl. entfernt worden ist. Da auf das Casein be reits im vorigen Abschnitt eingegangen wurd mag es genügen, hier auf Chem. Zbl. **1947,** I, 764 II, 178 und die FP 920269 sowie 899366 zu ver weisen. Die Molkeflüssigkeit ist ein guter Näh boden für die Züchtung von Wuchshefen und vo Mikroorganismen, die Fett speichern [Molkere Ztg. **1,** 123 (1947)], sowie auch von Penicillium arten (FP 918207, 917611, 917773). Vgl. Waeser Molkerei-Ztg. **3,** Nr. 30 (1949), 705—6.

11. Hefe

Für das Hefegebiet gilt letzten Endes da Gleiche, was in den einführenden Worten des vo rigen Absatzes unter Hinweis auf das Werk vo Ziegelmayer gesagt worden ist. Es ist nich beabsichtigt, die Bedeutung der Hefe als Träge von für die Ernährung, die Medizin oder di Technik gleich wichtigen Wertstoffen irgendwi zu verkleinern, der Referent muß jedoch als ge nauer Sachkenner dieses Gebietes sagen, da auch die Hefe nach der Währungsreform eine guten Teil ihrer überragenden Stellung eingebüß hat. Immerhin liegen in den verschiedenen Hefe rassen noch so viele Zukunftsmöglichkeiten z. B hinsichtlich der Verarbeitung auf Vitamine un Wuchsstoffe verborgen, daß es sich lohnt, in we nigen Beispielen auf ihre Technologie einzugehen Das DRP 210552 setzt z. B. galvanischen Bäder Hefe zu, um feste, glänzende Metallschichten z erzielen. Auch in Klebmassen für Metalldosen kann man sich der Hefe als Zusatz mit Vorteil bedienen (DRP 224443, 264291, Schweiz. P. 59676) Wir finden Hefe ferner als Poliermittel oder i plastischen Massen (EP 521/12). Durch Ver kneten von Petroleum mit Hefe in heißem Wasse sollen sich feste Präparate erzielen lassen (EP 12158/11). Hefeseifen von hoher Waschwirkun ergeben sich gemäß EP 24301/11. Hefebrei wurden schon 1910 gegen Verbrennungen empfoh len. Selbst zur Tabakverbesserung ist Hefe in Vor schlag gebracht (DRP 215125). Auf die Gewin nung von Hefe durch die verschiedensten Gärpro zesse bzw. mit Hilfe differenzierter Nährlösungen auf die Entbitterung und Reinigung sowie auf di Preßhefefabrikation ist hier nicht einzugehen. Di Gewinnung von Trockenhefe, die ihre Gärfähig keit dauernd behält, ist nicht einfach und bilde u. a. den Inhalt von DRP 97240, 262045, 266000 und Dän. P. 17275. Bereits im EP 7921/02 wir angegeben, daß den Hefen eine gute Düngewir kung eigen ist, aber erst in der neuesten Zeit ha man erkannt, daß darüber hinaus die Hefen Wuchsstoffeigenschaften haben, die man durch ge eignete Vorbereitung noch zu steigern vermag Es handelt sich dabei, je nach Herstellung, um Präparate, die entweder das Wachstum von Pflan zen oder die Lebenstätigkeit von Tieren günsti beeinflussen.

Über die moderne Entwicklung liegen u.a. Re ferate in Chem. Zbl. **1947,** I, 1047; **1948,** II, 75 und in Angew. Chem. **60,** 26 (1948), vor. In eine Artikelfolge, die in Ind. Eng. Chem. **38,** 617, 890 896 (1946), erschienen ist, wird die Vergärung ver schiedener Holzzuckermaischen geschildert. Ein

[7]) Pharmazie **2,** 43 (1947).

Arbeit von Schmidt [Angew. Chem. **59**, 16 (1947)] bezieht sich auf die Hefegewinnung aus Sulfitablauge, die technisch bekanntlich eine wichtige Rolle spielt. Die Erzeugung von Hefeextrakten und sonstige Verfahren des Hefeaufschlusses sind besonders interessant, weil Aminosäuren entstehen, die sich daraus z. B. für pharmazeutische Verwendung auch in reiner Form zur Abscheidung bringen lassen.

2. Stärke

Wenn auch die Hauptbedeutung der Stärke auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie liegt (z. B. Schweiz. P. 249109), so ist sie doch auch technisch, wie allbekannt ist, von erheblicher Wichtigkeit. Schon das DRP 250962 macht z. B. den Vorschlag, die Bindefähigkeit von Kalkmörteln durch Zusatz von Stärke zu verbessern. Nach FP 918627 lassen sich plastische, elastische Massen durch Erhitzen von Kartoffelstärke mit Magnesiumchlorid unter Wasser herstellen. Sog. lösliche Stärke wird gemäß FP 927057 als Textilappretur benutzt. Im FP 925003 ist die Rede von der Gewinnung von Stärke in Gegenwart von Alkalistannaten und im FP 915055 hat sich der Erfinder die Fabrikation von Mehrschichtenpapieren durch Imprägnierung mit Stärke schützen lassen. Das Schweiz. P. 248791 stellt den Gedanken heraus, giftige, geschmacklich minderwertige Samen durch verdünnte alkalische Lösungen so aufzuschließen, daß gute Stärkeprodukte anfallen.

3. Alginate, Pektine, Leime und Klebstoffe

Alginate, im wesentlichen gewonnen durch alkalischen Aufschluß von Seetangen, sind augenscheinlich berufen, in der Textilindustrie eine wichtige Rolle zu spielen. Englische Forscher, von denen auch ein verbessertes Verfahren zur Chlorierung oder Behandlung von Wolle mit Lösungen von Natriumsulfat und Papain gegen Schrumpfung herrührt, haben nämlich gefunden, daß es zweckmäßig ist, feines Wollgarn zusammen mit Alginaten zu verzwirnen und dann später die Alginate wieder herauszulösen, wobei sich ein festes, der Kunstseide ähnliches Garn ergibt, dessen Gewicht 50—60 Gramm pro Meter beträgt. Alkalische Seetangabkochungen haben darüber hinaus schon frühzeitig zur Leimung von Papier gedient (Oe. P. 4987/11, DRP 257948). Ammoniakalische, mit Bichromat versetzte Seetanglösungen sind als Füllstoffe für Kunstleder bekannt geworden (EP 5396/11), während ähnliche Abkochungen gemeinsam mit Formaldehyd usw. nach DRP 255953 auch zur Herstellung einer zelluloidähnlichen Kunstmasse geeignet sind. Die DRP 262709 usw. sowie das FP 8613/11 wandeln diese Vorschriften in verschiedenen Richtungen ab. Auch die Kleb-, Appretur- und Waschmittelindustrie macht von Seetangleim vielseitigen Gebrauch (DRP 95185, 101399, 145916, 155399, 222513, 226005, Norw. P. 24505). Im DRP 182827 wird vorgeschlagen, Alginsäuren mit Ammoniaklösungen zu vereinigen, um besonders hochwertige Klebstoffe zu erzielen. Gemäß DRP 101484 erleichtern Alginate die Abscheidung von Metallen aus ihren Lösungen. Wasserlösliche „Norgine" bilden den Gegenstand der DRP 88114, 91505, 95270, 99509, 104365 und 106958. Unlösliche Norgine lassen sich daraus durch Behandlung mit Formaldehyddämpfen herstellen (AP 872179, DRP 240832). Ein Kautschukersatz wird nach EP 5395/11 aus Seetang, Öl und Harzen aufgebaut. Das DRP 106965 bezieht sich auf die Herstellung von Platten aus Seetangmassen, während das DRP 231449 die Verwendung von Ammoniumalginat mit Formaldehyd als Emulgator für Öle und Fette zum Gegenstand hat. Das DRP 226032 ersetzt Alginate durch Carraghenmoosgallerte. Auf die wichtige Verwendung von Alginaten als Salbengrundlage mag hier lediglich verwiesen sein.

Eine umfassende Darstellung der Herstellung von Alginsäure oder Alginaten aus Seetang findet sich bei Janistyn in Seifensieder Ztg. **73**, 110, 130 (1947), und bei Gobron in Rev. Prod. chim. Actual. sci. réun. **50**, 41 (1947). Das FP 892217 beabsichtigt, Rasiercreme unter Mitbenutzung von Alginaten herzustellen und das FP 920406 steckt sich das Ziel, Calcium- oder Zinkalginate als Farbpigmente zu benutzen.

Praktisch ist das Gebiet der Pektine und Pektinleime mit den soeben besprochenen nahe verwandt. Unter Hinweis auf ein Sonderreferat in Chem. Zbl. **1948**, II, 540, sei erwähnt, daß die Gewinnung von Pektinpräparaten aus Rübenschnitzeln bereits in den DRP 96316 und 121422 näher geschildert wird. Hinsichtlich der vielseitigen Verwendung von Pektinen in der Küche und bei der Marmeladefabrikation sei auf das bereits mehrfach zitierte Werk von Ziegelmayer (a. a. O., S. 506 ff.) aufmerksam gemacht. Eine gute Zusammenfassung findet sich auch im Spezialheft 358 des 15. Jahrganges der „Süßwarenwirtschaft". Auf den kolloidchemisch besonders interessanten Charakter der Pektine wird in einigen Veröffentlichungen in Chim. et Ind. **57**, 545 (1947), und in Chem.-Ing.-Techn. **21**, 142 (1949), näher eingegangen. Das AP 2436086 stellt pektinsäurehaltige Gemische mit Natriumbikarbonat als Backpulver unter Schutz.

Auf die ausgedehnten Industriezweige der Leime, Klebstoffe und Kitte kann hier nur andeutungsweise eingegangen werden, zumal sie sich mit den bereits betrachteten Gebieten der Kunststoffe, der Stärke, der Pflanzenschleime und Alginate in mehr als einer Beziehung eng berühren. Kolloidchemisch bleibt wichtig, daß schon geringe Mengen von Leim in Elektrolytbädern Dichte und Glanz von Metallniederschlägen günstig beeinflussen können (DRP 104111, 113453 usw.). Ein Referat in Chem. Zbl. **1947**, I, 767, beschäftigt sich mit den kolloidchemischen Eigenschaften von Kolophoniumleimen. Nach FP 921565 und 921567 bestehen Klebstoffmassen für Sperrholz aus Melamin und Dicyandiamid. Der Erfinder des FP 925462 will Klebstofflösungen aus Nitrozellulose aufbauen, während im FP 926378 für den gleichen Zweck Isocyanate in Vorschlag gebracht werden. Das FP 906954 erstreckt sich auf die Verarbeitung von Knochen (Ziegelmayer, a. a. O., S. 355). Im FP 919112 wird angegeben, von Phenol-Formaldehyd-Harzen auszugehen. Das FP 892560 steckt sich das Ziel, Trockenleime aus Kügelchen von mit Gips überzogenen Salmiak-Harnstoff-Mischungen zu erzeugen, die nachträglich mit Harnstoff-Formaldehyd-Kondensaten überzogen werden. Auf ähnliche Kondensate als Holzleime bezieht sich das FP 924084 und auch FP 923424 sowie AP 1960176 sind letzten Endes von ähnlichem Inhalt (vgl. auch FP 906953).

14. Verschiedenes

An mehr als einer Stelle ist bereits der Verwendung der verschiedenen Produkte in der pharmazeutischen Industrie gedacht worden. Genauer darauf einzugehen, verbietet sich im

vorliegenden Bericht. Es mag daher genügen, auf einschlägige Veröffentlichungen in Angew. Chem. **61**; 6 49 (1949); Chem Ber. 81, 297 (1948); Schweiz. P. 249745; Angew. Chem. **59**, 82, 194 (1947), und Angew. Chem. **60**, 113, 261 (1948), zu verweisen.

Ähnliches gilt auch für die organischen Farbstoffe. In kolloidchemischer Beziehung fällt u. a. das DRP 223071 auf, das die Herstellung eines Farbbindemittels aus Stärke, Hydrozellulose und Ölsäure zum Gegenstand hat. Nach DRP 192080 bzw. 228633 sollen ebenso Abkochungen von isländischem Moos oder Mineralölrückstände bzw. nach FP 454742 ein näher definiertes organisches Öl Anwendung finden. Vom DRP 18231 wird ein durch Säureaufschluß von Eiweißkörpern gewonnenes Eiweißpräparat beansprucht, das gleichfalls geeignet ist, Farbstoffe auf Fasern niederzuschlagen.

Bereits bei Besprechung der Harze war eines frühzeitigen Vorschlages gedacht worden, diese zur Reinigung von Wasser einzusetzen. Über die moderne Entwicklung der Speisewasseraufbereitung mit Hilfe der Wofatite berichtet Wesly in Angew. Chem. B, **20**, 1, 99 (1948).

Hinsichtlich Leder, Gerberei usw. sollen auch nur einige Beispiele gegeben werden, zumal Kunstleder schon an verschiedenen Stellen erwähnt worden ist. Lederabfälle können als Härtungspulver für Stahl dienen (DRP 65708, EP 15561/11) und Ledermehl in Mischung mit Sand, Harzöl oder Pech zur Fabrikation von Kunststeinen geeignet sein (DRP 248912). Lederkitte werden vielfach erwähnt (z. B. DRP 141400, 205770, FP 458038, EP 22202/10). Auch für Zwecke der Wärmeisolierung kann Leder in geeigneter Form wertvoll sein (DRP 33325). Ledermehle als Düngemittel werden bereits vom AP 1094482 vorgeschlagen.

Ohne auch nur den Versuch machen zu wollen, auf die verschiedenen Gerbverfahren einzugehen, sei wenigstens angeführt, daß das Norw. P. 21848/11, das DRP 75351 und viele andere Sulfitablauge für diesen Zweck einsetzen wollen. Gerbsäure, Chlorwasserstoff und Gummi bilden gemäß DRP 80503 Bestandteile eines Rostschutzanstriches und nach DRP 201404 sowie 201937 eines Mittels, um Tone plastisch zu machen. Die FP 892761, 892925 und 893058 stellen einige Verfahren der Gerberei bzw. der Kunstlederherstellung unter Schutz, während das FP 892983 die Umsetzung von Brenzcatechin mit Naphtholsulfosäure und Formaldehyd zu einem Gerbstoff zum Inhalt hat. Im FP 899955 wird empfohlen, Schafsdärme für Saiten durch Einwirkenlassen einer Lösung von Hexamethylendiäthylenharnstoff und Natriumbisulfit zu verbessern. Das FP 913364 endlich bezieht sich auf Kondensation von Dioxydiarylsulfonen zu einem Gerbstoff.

Die modernen Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen verschiedenster Art gehören z. T. nicht zu dem Gebiet, auf das sich der vorliegende Aufsatz bezieht, weil in ihnen häufig anorganische Gruppen, wie Chlor, Schwefel oder die Nitrogruppe bestimmende Faktoren sind. Im übrigen ist dieses Gebiet wegen seiner sehr großen wirtschaftlichen Bedeutung zu einer so ausgedehnten Industrie geworden, daß Tausende von Patent und Arbeiten zitiert werden müßten, um nur d äußeren Rahmen zu umreißen. Die Derris- u Pyrethrum-Inhaltsstoffe behandelt Offe in Ange Chem. **60**, 9 (194). Auf das neuerdings wicht gewordene Benzylbenzoat bezieht sich eine Arb von Ginsburg und anderen Autoren [Ind. En Chem., **33**, 478 (1946)]. Stötter hat in Ange Chem. **59**, 145 (1947), anhand der ausführlich tierten Patentliteratur über moderne Mottenmitt nach Art des Eulans berichtet. Die bahnbreche den Arbeiten des Nobelpreisträgers Müller m Läuger usw. über Dichlordiphenyltrichloräth (DDT) sind in Angew. Chem. **59**, 145 (1947 gleichfalls referiert. Von den neuerdings im Vorde grund des Interesses stehenden phosphorhaltig Schädlingsbekämpfungsmitteln wird in einer Not in Angew. Chem. **60**, 26 (1948), berichtet. Ei weitere Veröffentlichung in der soeben angezog nen Zeitschrift (S. 306) und in Chem. Ber. **81**, 4 (1948), bezieht sich auf aliphatische Rhodea kohlenwasserstoffe. Wichtig sind auch Naphty thioharnstoffe als Mittel der Rattenbekämpfun

Im Abschnitt über Hefe begegneten wir zuer dem Gedanken, auf dieser Basis Wuchsstoff zu entwickeln, die allgemein starke Beachtu finden. Die Entwicklung verschiedener Synthes [Fuchs, Angew. Chem. **61**, 81 (1949)] hat dies Gebiet weiter in den Blickpunkt des Tages g schoben, weil die Wuchsstoffe bzw. Wuchsho mone augenscheinlich berufen sind, im Gartenb und der Landwirtschaft eine außerordentlich wic tige, praktische Rolle z. B. hinsichtlich Förderu der Blühwilligkeit, Verkürzung der Reifungsze und Verhütung vorzeitigen Fruchtfalles zu spiele Der Referent ist sicher, daß auf diesem Gebie der Kolloidchemie lohnende Aufgaben erwachs werden.

Ähnliches gilt auch für die Mittel zur Be kämpfung von Unkräutern, denn es i bekannt, daß die bisher in geringerem Umfa angewandten Mittel nicht genügen, um der sta ken Verunkrautung weiter Gebiete und den d durch bewirkten erheblichen Ernteverlusten vo zubeugen. In dieser Beziehung leitet das in Amerik entwickelte 2,4 D (Dichlorphenoxyessigsäure bz ihre Ester und Salze) augenscheinlich eine ga neue Entwicklung ein, da es sich durch selektiv Wirkung auszeichnet. Die Bedeutung von Talku das bekanntlich als Trägerstoff für Schädling bekämpfungsmittel und für die Wuchsstoffe Nap thylessigsäure, Indolylessigsäure, Indolylbuttersäu usw. dient, wird im Handbuch von Kains u McQueston, Propagation of Plants (New Yo 1947), S. 177, besonders unterstrichen. Auch org nische Komplexdünger, die schon vor Jahren vo Referenten vorgeschlagen wurden [Waese Luftstickstoffindustrie, 2. Aufl. (Leipzig 1932) S. 481 finden stärkere Beachtung. Schließlich ist kolloi chemisch sehr bedeutsam, daß sich der von Fru storfer empfohlene synthetische Boden aus bi logisch totem Untergrundton, Hochmoortorf u Pflanzennährsalzen in der gärtnerischen Prax durchzusetzen beginnt [Angew. Chem. **61**, 36 (1949)

Aus dem Laboratorium für Adsorptionstechnik Reicholzheim (früher Aussig/Elbe)

Herstellung von Mischgelen aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd

Von Franz Kainer (Reicholzheim Tauber) (Eingegangen am 7. Juni 1949)

2. Teil*)

. Durch Vermischen der Sole und Gallerten

Homogene Mischgele können auch erhalten erden, wenn man Kieselsäuresol und Aluminium-ydroxydsol getrennt herstellt, beide Sole ver-nigt und das Solgemisch weiter auf ein Misch-el verarbeitet.

Nach einem Verfahren von F. Stöwener[32]) erfährt man dabei in folgender Weise:

Ein durch Mischen von 1 Raumteil Wasserglas om spezifischen Gewicht 1,20 und 2,1 Raumteilen ner etwa n/1-Salzsäure erhaltenes homogenes ures Kieselsäuresol mit etwa 60 g Kieselsäure n Liter wird unter gutem Rühren mit dem glei-ien Volumen eines homogenen leicht sauren onerdesols gemischt, das im Liter etwa 50 g luminiumoxyd enthält. Man erhält letzteres durch tensives Mischen von 5,2 Raumteilen 12prozen-ger wäßriger Ammoniaklösung bei 65° mit 7,5 aumteilen einer konzentrierten Lösung von Alu-iniumnitrat, die 5 Gewichtsteile kristallisiertes luminiumnitrat enthält.

Das homogene Gemisch erstarrt bald zu einer rten, homogenen weißlichen, aber durchschei-enden Gallerte, die nach längerem Stehen an er Luft gründlich mit destilliertem Wasser aus-ewaschen und durch schonendes Trocknen in ein rtes, durchsichtiges Mischgel übergeführt wird, as auf 3 Gewichtsteile Aluminiumoxyd etwa 5 ewichtsteile Kieselsäuregel enthält.

Das Adsorptionsvermögen bzw. die katalytische ktivität der auf vorbeschriebene Weise herge-ellten Mischgele läßt sich noch dadurch steigern, aß man dem Solgemisch Zusatzstoffe einverleibt, e nach dem Erstarren der Gallerte durch eine tsprechende Behandlung wieder entfernt werden.

Bis zu einem gewissen Grad einheitliche, aus ieselsäuregel und Tonerdegel bestehende Misch-le können nach Feststellungen des gleichen For-hers[33]) auch erhalten werden, wenn man die etrennt hergestellten Kieselsäuregallerte und Ton-degallerte vor dem Trocknen durch eine mecha-sche Behandlung, z. B. in einer Kugelmühle, zu ner homogenen Masse vermischt und diese, gege-enenfalls nach einer weiteren Reinigung, trocknet.

Beispielsweise wird ein Gemisch aus einer ieselsäure- und Tonerdegallerte, das auf 1 Teil onerde etwa 7 Teile Kieselsäure enthält, in einer ugelmühle unter Zusatz von so viel Natronlauge eine homogene Paste übergeführt, daß diese ne Wasserstoffionenkonzentration entsprechend nem p_H-Wert von 8 besitzt. Das Mischgel wird nn getrocknet.

Die Firma Universal Oil Products Co.[34]) ge-innt einen für die Spaltung von Mineralölen chwirksamen Kontakt, indem sie gefälltes Alu-iniumhydroxyd mit frisch gefälltem Kieselsäure-l vermischt, die Mischung bis auf etwa 15 Pro-nt Wasser entwässert, dann mahlt und schließ-h bei etwa 425 bis 540° calciniert.

Bei der Herstellung muß darauf geachtet wer-den, daß das Gelgemisch frei von Alkali ist.

G. C. Connolly[35]) setzt wieder zu einer Natriumsilikatlösung eine anorganische Säure im Überschuß zu. Nach der Bildung eines klaren Kie-selsäuresols wird dieses zu einer festen Gallerte koaguliert, die dann durch Auswaschen von Salzen befreit wird. Zu diesem Kieselsäuregel wird dann ein Aluminiumoxyd mit kapillarer Struktur hinzu-gefügt und die erhaltene Mischung getrocknet.

D. Mischgele bestimmter Zusammensetzung

Die adsorptiven Eigenschaften der auf Basis von Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd aufge-bauten Mischgele hängen in weiten Maße von dem Mischungsverhältnis beider Komponenten ab.

Die je nach dem Mischungsverhältnis positiv oder negativ geladenen Kieselsäure-Tonerde-Gele folgen bei der Adsorption von Anionen oder Ka-tionen weitgehend der Hoffmeisterschen Ionen-reihe. Dabei besteht für die Adsorption ein Maxi-mum, wenn das Mischgel 80 bis 90 Prozent Kie-selsäure enthält[36]).

In ähnlicher Weise wie die adsorptiven Eigen-schaften wird auch die katalytische Aktivität durch die Zusammensetzung der Mischgele bestimmt.

Aus diesen Gründen wurden vielfach Verfahren zur Herstellung von Mischgelen bestimmter Zu-sammensetzung ausgearbeitet.

Bei dem Mischgel der Firma Standard Oil De-velopment Co.[37]) soll das Verhältnis von Kiesel-säure zu Aluminiumoxyd zwischen 3,5 und 40 zu 1 liegen. Spaltkontakte dieser Zusammensetzung, hergestellt nach dem bereits beschriebenen Ver-fahren, geben besonders gute Ausbeuten an Benzin.

Bei den von der Firma I. G. Farbenindustrie A. G. hergestellten Mischgelen kann der Kiesel-säure-Gehalt innerhalb relativ weiter Grenzen schwanken; bei einem Verfahren[38]) kann der Kiesel-säure-Gehalt etwa 20 bis 95 Prozent, vorteilhaft 60 bis 90 Prozent betragen, und bei einem an-deren Verfahren[39]) innerhalb noch weiterer Gren-zen, nämlich zwischen 10 bis 98 Prozent, z. B. 30 bis 75 Prozent oder 82 bis 92 Prozent schwanken.

Zur Herstellung eines als Adsorbens für die Mineralölindustrie geeigneten Mischgeles sollen nach J. Ch. Stewart[40]) die Konzentrations- und Fällungsbedingungen so gewählt werden, daß ersteres 84 Prozent Kieselsäure- und 16 Prozent Tonerdegel enthält.

Neben diesen allgemeinen Verfahren sind auch besondere Arbeitsweisen entwickelt worden, die die Herstellung von Mischgelen mit einem be-stimmten Gehalt an Kieselsäuregel und Alumi-niumhydroxydgel gestatten.

*) Fortsetzung aus „Kolloid-Z. 114, 54 (1949).

[32]) D. R. P. 601 451, E. P. 255 904, A. P. 1 797, 804, G. Farbenindustrie A. G.

[33]) D. R. P. 617 593, I. G. Farbenindustrie A. G.

[34]) F. P. 847 515, Universal Oil Products Co.

[35]) A. P. 2 363 231, Standard Oil, Develop-ment Co.

[36]) S. P. Raychoudhuri und A. K. M. Quadrat Ghani, J. Indian Soc. 19, 311 (1942).

[37]) F. P. 864 283, Standard Oil Development Co.

[38]) D. R. P. 739 510 I. G. Farbenindustrie A. G.

[39]) D. R. P. 740 309 I. G. Farbenindustrie A. G.

[40]) A. P. 1 592 543, Shell Co.

Nach dem von F. Stöwener und W. Ziese[41]) ausgearbeiteten Verfahren erhält man ein Mischgel mit bestimmter Zusammensetzung in folgender Weise:

Man stellt ein Sol her, das auf 100 Gewichtsteile Kieselsäure 10 Gewichtsteile Aluminiumoxyd enthält, indem man die entsprechende Menge Aluminiumchloridlösung mit einer eisgekühlten Lösung von 250 Gewichtsteilen Äthylenoxyd in 1400 Gewichtsteilen Wasser vermischt und in das Gemisch Siliziumtetrachlorid einführt.

Die beim Erstarren erhaltene Gallerte mit einer Wasserstoffionenkonzentration entsprechend einem pH-Wert von 1,7 wird in ungewaschenem Zustand bei etwa 100 auf 150° steigenden Temperaturen getrocknet, wobei etwa 8 mm große harte, glasige, grünlich gefärbte Körner erhalten werden. Diese werden durch dreistündiges Erhitzen auf 450° in ein schwarzbraunes Gel übergeführt.

Zu vorwiegend Kieselsäure neben geringen Mengen Aluminiumhydroxyd enthaltenden Mischgelen kann man nach F. Stöwener[42]) auch gelangen, wenn man die aus fluorhaltigen Silikatlösungen in Gegenwart von Aluminiumsalzen und Säure erhaltenen Kieselsäuresole mit Aluminiumhydroxydsolen vermischt und die Solmischung auf Gele aufarbeitet.

Die erhaltenen Tonerde enthaltenden Kieselsäuregele eignen sich sowohl für Adsorptionen als auch für katalytische Umsetzungen.

Die engporigen Mischgele, die Tonerde vorzugsweise in Mengen von 1 bis 5 Prozent enthalten, eignen sich als Katalysatoren für Reaktionen mit kohlenstoffhaltigen Stoffen, z. B. für die Dehydrierung und Polymerisation von Kohlenwasserstoffen sowie zur spaltenden, raffinierenden und aromatisierenden Druckhydrierung von Teeren, Kohlen und Mineralölen, besonders aber auch zum Spalten von Kohlenwasserstoffölen.

Die weitporigen Mischgele katalysieren Hydrierungsreaktionen.

Mischgele der vorbeschriebenen Art werden z. B. in folgender Weise hergestellt:

Bei der Verarbeitung von gangartreichem Flußspat mittels Schwefelsäure, Einleiten des entstandenen Siliciumfluorids in Wasser und Umsetzung der entstandenen Kieselfluorwasserstoffsäure mit Ammoniak, Abtrennen der entstandenen Ammoniumfluoridlösung von der Kieselsäure und Waschen hinterbleibt eine fluorhaltige Abfallkieselsäure, die durch Erwärmen mit Natronlauge und gegebenenfalls Filtration in eine Wasserglaslösung von der Zusammensetzung 1 Natriumoxyd zu 3,3 Kieselsäure übergeführt wird. Sie wird durch Kondenswasser auf das spez. Gewicht 1,164 verdünnt.

Diese Wasserglaslösung läßt man rasch unter starkem Rühren und gegebenenfalls Eiskühlung solange zu einer 31 prozentigen Schwefelsäure, welche einen Zusatz von 50 bis 100 g Aluminiumsulfat je Liter Säure enthält, fließen, bis das Sol bei einer Reaktionstemperatur von etwa 20 bis 30° einen pH-Wert von 3,0 aufweist. Zu dem Sol fügt man eine Lösung von wasserlöslichem Aluminiumhydroxyd, das durch Peptisation von Aluminiumhydroxyd mit 2 Prozent der theoretisch zur Nitratbildung erforderlichen Menge Salpetersäure und schonendes Trocknen erhalten war. Dabei wurden auf 96 bis 97 g Kieselsäure des Sols 3 bis 4 g Aluminiumoxyd in Form von wasserlö lichem Aluminiumhydroxyd angewandt. Dieses S wurde in die Erstarrungströge gepumpt, in den es nach 4 bis 6 Stunden zu einer homogene Gallerte erstarrt. Diese wird durch Überschichte mit frischem Wasser noch weiter verfestigt, s dann durch Umschaufeln mittels Gabeln in etw erbsengroße Stücke zerlegt und mittels heiße Kondenswassers, das zweckmäßig durch Zusa von Säure auf einen pH-Wert zwischen 3 bis 5 g bracht ist, möglichst frei von Natriumsalzen u zwar so lange gewaschen, bis ein Gallertstü auch im Innern beim Betupfen mit Indikatorlösu einen p_H-Wert zwischen 3 und 4 erkennen läßt.

Die Gallerte wird dann bei bis auf 300° a steigender Temperatur getrocknet.

Zur Bereitung von Spaltkatalysatoren, bei den das Verhältnis der Kieselsäure-Menge das 2- b 20fache des Aluminiumoxyds, vorzugsweise d 10- bis 15fache betragen soll, wird Aluminiumox mit wasserhaltigem Kieselsäuregel vermischt, w rauf das Gel entwässert wird[43]).

Einen Öl-Spalt-Katalysator, der 90 Prozent Ki selsäure und 10 Prozent Aluminiumoxyd enthä wird nach K. D. Ashlex und A. O. Jäger[4 durch Neutralisieren einer wäßrigen Alkalisilik lösung mittels einer Säure unter Bildung ein wässrigen Breies von gelatinöser Kies säure und Natriumsilikat und durch Zusatz v Leim zum Ausflocken der Kieselsäure erhalte Der filtrierte und gewaschene Filterkuchen wi mit Wasser angerührt, und nach Zusatz von Al miniumsulfatlösung wird mit Ammoniak das Al miumhydroxyd ausgefällt. Nach Zugabe v Leim wird filtriert, getrocknet und das Mischg calciniert.

Nach dem von H. S. Bloch und Ch. L. Th mas[45]) beschriebenen Verfahren wird wied zur Herstellung eines Aluminiumoxyd-Kontakt zu der Aufschwemmung eines Aluminiumhydr xydgels in Wasser mehr als 10% Kieselsäuregel hi zugefügt. Dann rührt man gut um und erhit zum Sieden. Nach dem Abfiltrieren wird bei 4 F teilweise getrocknet, geformt und anschließe bei 482° F vollständig getrocknet.

Mischgele mit einem bestimmten Kieselsäur Aluminiumoxyd-Verhältnis können nach W. Füner[46]) auch dadurch erhalten werden, d man den beim alkalischen Aufschluß von Al miniumsilikaten erhaltenen Alkalialuminiumsilik ten Wasserglas- oder Aluminiumsulfatlösungen u zwar während oder nach der Ausbildung d Mischgeles, zusetzt.

E. Mischgele mit bestimmter scheinbarer Dich

Die katalytische Aktivität von Mischgelen i nicht nur von dem Verhältnis Kieselsäure u Aluminiumoxyd, sondern mitunter auch von d scheinbaren Dichte dieser Mischgele abhängig.

Nach Angaben der Firma Standard Oil Dev lopment Co.[47]) eignen sich für die Spaltung v Kohlenwasserstoffölen solche Mischgele aus Ki selsäure und Aluminiumoxyd, die eine scheinba Dichte von 0,4 bis 0,8 besitzen.

Zur Herstellung dieser Mischgele vermisc man z. B. eine Wasserglaslösung von 12° Bé, d

[41]) D. R. P. 717 651, I. G. Farbenindustrie A. G.
[42]) D. R. P. 736 527, I. G. Farbenindustrie A. G.
[43]) F. P. 852 416, Ital. P. 372 579, Standard C Development Co.
[44]) A. P. 2 411 820, American Gyanamid Co.
[45]) A. P. 2 216 262, Universal Oil Products C
[46]) D. R. P. 739 592, I. G. Farbenindustrie A.
[47]) F. P. 815 354, Standard Oil Development C

ein Verhältnis von Natriumoxyd zu Kieselsäure von 1 zu 3,5 aufweist und der man noch je Liter 3,3 g Natriumhydroxyd zugesetzt hat, mit einer Lösung von krist. Aluminiumsulfat, die 113,5 g Sulfat und zusätzlich 35 g Schwefelsäure enthält. Die Mischung läßt man bis zur Abscheidung des Hydrogels stehen, zerkleinert letzteres, wäscht erst mit wäßrigem Ammoniak, dann mit Wasser alles Alkali aus und erhitzt auf etwa 426°.

Das als Spaltkontakt benützte Mischgel stellt die gleiche Firma[48]) durch Vermischen einer Wasserglaslösung mit einer sauren Aluminiumsalzlösung unter sofortiger Abscheidung des Gelgemisches her. Das Mischgel wird dann getrocknet und erhitzt.

Einen brauchbaren Spaltkontakt stellt ferner die Firma Standard Oil Development Co.[49]) unter Verwendung eines Kieselsäuregels, besonders von der scheinbaren Dichte von 0,4 bis 0,8 her. Dieses Kieselsäuregel wird mit einem zersetzlichen Aluminiumsalz, wie z. B. Aluminiumnitrat vermischt. Die Mischung wird erhitzt, bis das Hydrogel in ein wasserfreies Gel und das Aluminiumsalz in Aluminiumoxyd übergeht.

Das Verhältnis von Aluminiumoxyd zu Kieselsäure soll im fertigen Kontakt 1 zu 8 bis 20 betragen.

Die so erhaltenen Kontakte zeichnen sich durch besonders gute Widerstandsfähigkeit gegen Überhitzungen aus.

Als Spaltkontakte eignen sich auch solche Mischgele aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd, die eine scheinbare Dichte von mehr als 0,5, besonders eine solche von 0,6 bis 0,7 aufweisen[50]).

Durch ein bestimmtes Schüttgewicht ist auch das von F. Stöwener und W. Ziese[51]) hergestellte Mischgel ausgezeichnet. Bei Einhaltung der bereits erwähnten Arbeitsbedingungen beträgt das Schüttgewicht nach Zerkleinerung des Mischgeles auf eine Korngröße von 0,5 bis 1 mm 58 g je 100 Kubikzentimeter.

F. Geformte Mischgele

Bei der Trocknung der aus Kieselsäure und Aluminiumhydroxyd bestehenden Gallerte fällt in der Regel ein Mischgel in unregelmäßiger Korngröße und Kornform an. Durch Zerkleinern und Absieben kann man die jeweils erforderliche Kornfraktion des Mischgeles erhalten. Diese Arbeitsweise ist aber immer mit einem großen Verlust an Mischgel verbunden, da beim Trocknen, noch mehr aber beim Zerkleinern ein großer Anteil des Mischgeles in Form eines feinen Pulvers anfällt.

Durch bestimmte Maßnahmen kann man jedoch Mischgele jeder gewünschten Korngröße und Kornform erhalten.

Ein geformtes, aus Tonerde und Kieselsäure bestehendes aktives Mischgel kann man z. B. nach F. Stöwener[52]) dadurch erhalten, daß man pulverförmiges oder feinkörniges Tonerdegel mit Wasserglas mischt und aus letzterem vor, während oder nach dem Formen das Kieselsäuregel durch Zusatz von flüssigen oder gasförmigen Säuren bzw. sauren Salzen ausfällt. Das geformte Mischgel wird dann gewaschen, getrocknet und aktiviert.

In geformten Zustand erhält man ferner ein Mischgel, wenn man ein Kieselsäuregel mit einer Lösung von Aluminiumnitrat tränkt[53]). Die getränkte Masse wird dann eine halbe bis eine Stunde lang geknetet oder gemahlen. Die entstehende zunächst klebrige Masse wird nach längerem Stehen wieder plastisch und wird in diesem Zustand, z. B. mit Hilfe einer Fadenpresse, verformt. Die Formlinge werden getrocknet und das Aluminiumnitrat durch Erhitzen in Aluminiumoxyd übergeführt. Die Formlinge sind sehr fest und zeigen die gleiche katalytische Aktivität wie die ungeformten Mischgele.

Zur Bereitung eines sowohl als Adsorptionsmittel als auch als Katalysator geeigneten Mischgeles werden nach F. Stöwener[54]) 90 Gewichtsteile eines Kieselsäuregels mit 10 Gewichtsteilen eines in Wasser löslichen Aluminiumhydroxyds durch Tablettieren und unter Zusatz von etwas Wasser geformt. Die Formlinge werden dann gründlich, gegebenenfalls unter Zusatz von Ammoniak gewaschen und durch Erhitzen auf 400 bis 500° aktiviert.

G. Veredlung der Mischgele

Die adsorptive oder katalytische Aktivität der nach einem der behandelten Verfahren hergestellten Mischgele aus Kieselsäure und Tonerde kann durch eine besondere Behandlung oder Nachbehandlung noch unter Umständen erhöht werden.

Zu einem harten, besonders aktiven Mischgel kann man nach einem von E. H. Miller[55]) ausgearbeiteten Verfahren der Firma Silica Gel Corp.[56]) gelangen, wenn man das Gemisch der Hydrogele vor dem Trocknen auf Temperaturen zwischen 80 und 165° unter solchen Bedingungen erhitzt, die eine Entwässerung ausschließt. Auf diese Vorbehandlung folgt dann das eigentliche Trocknen des Mischgels.

Die adsorptiven Eigenschaften von aus Kieselsäure und Tonerde bestehenden Mischgelen können nach W. A. Patrick[57]) auch verbessert werden, wenn man dem Gelgemisch Metalle oder Metalloxyde einverleibt. Dabei verfährt man in der Weise, daß man auf Natriumsilikat und Aluminat ein oder mehrere Metallsalze, wie Eisenchlorid, Aluminiumchlorid oder Kupferchlorid, mit oder ohne Zusatz einer freien Säure, wie Salzsäure, einwirken läßt.

Der Zusatz von Metallen oder Metalloxyden bzw. Metallsalzen hat in vielen Fällen auch eine Steigerung der katalytischen Aktivität zur Folge. Nach W. A. Bailey Jr. und J. Burgin[58]) wird z. B. bei Mischgelen aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd die schädliche Wirkung des Wasserdampfes aufgehoben, wenn man das Mischgel mit 2 bis 15 Prozent B_2O_3 zusetzt.

Von W. G. Evans[59]) sind ferner Mischgele aus Kieselsäure und Aluminiumoxyd vorgeschlagen worden, die Zirkoniumoxyd als Zusatz enthalten.

---

[48]) F. P. 50 720, Zusatz zu F. P. 851 354, Standard Oil Development Co.
[49]) F. P. 854 909 Ital. P. 373 719 Standard Oil Development Co.
[50]) F. P. 864 283, Standard Oil Development Co.
[51]) D. R. P. 717 651, I. G. Farbenindustrie A. G.
[52]) D. R. P. 581 303, A. P. 1 832 153, I. G. Farbenindustrie A. G.
[53]) F. P. 867 189, Standard Oil Development Co.
[54]) D. R. P. 745 752, I. G. Farbenindustrie A. G.
[55]) E. P. 287 066 F. P. 650 695 The Silica Gel Corp.
[56]) D. R. P. 534 905, Silica Gel Corp.
[57]) E. P. 159 508, W. A. Patrick.
[58]) F. P. 919 806, Shell Development Co.
[59]) A. P. 2 413 961, Universal Oil Products Co.

Tagungsberichte

Bericht über die Tagung der Society of Dyers and Colourists in Harrogate – England vom 22. bis 24. September 1949*)

Von A. Sippel (Freiburg i. Br.) (Eingegangen am 7. Oktober 1949)

Sämtliche Vorträge (ca. 25) behandelten irgendwie das Hauptthema: „Photochemie bei Textilien". Die Vorträge lassen die etwa im vergangenen Jahrzehnt erzielten Fortschritte erkennen.

Allgemeines

Die Wirksamkeit des Lichtes bzw. der einzelnen künstlichen Lichtquellen ist ermittelt bzw. die Zusammensetzung des Lichtes (besonders bei den Quecksilberdampflampen) dem jeweiligen Zweck angepaßt worden. Entsprechend dem Vortrag von Cooper und Hawkins (General Electric, Wembley) stellen die, wenn auch umständlich zu bedienenden, verschiedenen Kohlebogenlampen immer noch den besten Ersatz für Sonnenlicht dar; eine solche (offene) verwendet auch das Nat. Bureau of Standards.

Die Vorgänge des Ausbleichens der Farbstoffe und des Faserabbaues sind in ihrer charakteristischen Verschiedenheit erkannt worden, sowohl was die speziell wirksamen Wellenlängenbereiche wie auch die Reaktionsmechanismen anlangt. Während am Ausbleichen der Farbstoffe sichtbares wie auch ultraviolettes Licht beteiligt ist (wobei naturgemäß die im oder nahe dem UV absorbierenden, also gelben, orangen, roten und braunen Farbstoffe bevorzugt der Ausbleichung bzw. Sensibilisierung unterliegen), unterscheidet Egerton beim Abbau der Fasern

a) reine Photolyse, d. h. Spaltung der Makromolekülketten allein durch Lichtquanten der Wellenlängen < 3400 Å, wobei Gegenwart von Sauerstoff und Feuchtigkeit unwesentlich ist.

b) Photooxydation bzw. Sensibilisierung bei Wellenlängen > 3400 Å, wobei ohne Gegenwart von Sauerstoff fast keine Reaktion stattfindet; hoher Feuchtigkeitsgehalt verstärkt (bei Zellulosefasern) den Abbau wesentlich, statt aktivierten Sauerstoffs ist in diesem Fall Wasserstoffperoxyd das wirksame Agens; im Fall Nylon spielt die Feuchtigkeit bzw. Wasserstoffperoxyd keine große Rolle.

Was die praktische Prüfung der Lichtechtheit von Farbstoffen anlangt, so findet diese heute noch, wenigstens in England, Deutschland und der Schweiz, auf der Grundlage der schon 1773 von Dufay benutzten Methode statt: man belichtet gefärbte Textilien zugleich mit Standardfärbungen, was zu Schwierigkeiten bei der Beurteilung der Lichtechtheit der Farbstoffe führt, da Änderungen des Farbtons (besonders im Fall von Farbstoffgemischen), sowie unregelmäßige und vom Feuchtigkeitsgehalt unterschiedlich abhängige Ausbleichgeschwindigkeit nur schwer berücksichtigt werden können (Vorträge von Morton (Courtaulds), Vickerstaff und Tough (I.C.I.), Lead (Calico Printers Ass.) und anderen). Mit zunehmender Beliebtheit bürgert sich in U.S.A. die Belichtungsdauer geeichter Lichtquellen als Maß der Lichtechtheit ein, was allerdings strenge Konstanz aller äußeren Bedingungen und häufige Nacheichung voraussetzt (Lead).

Speziell kolloidchemische Probleme

A. bei Farbstoffen und Pigmenten

1. Einfluß des Dispersitätsgrades: Nach Egerton erleichtert besonders hoher Dispersitätsgrad gewisser Farbstoffe in der Nylonfaser die Angreifbarkeit durch Sauerstoff.

2. Die Bindung des Farbstoffs an das (textile) Substrat bzw. die gegenseitige Abhängigkeit:

Zur Ausschaltung dieser Abhängigkeit wurden von Atherton und Seltzer (I.C.I.) in Zelluloseazetat dispergierte Farbstoffe belichtet.

Nach Burgess ist häufig derselbe Farbstoff auf Viskosekunstseide lichtechter als auf Baumwolle, Küpenfarbstoffe auf Zellulosefasern lichtechter als auf Nylon (siehe unter 1). Nach Breare wird Wolle im allgemeinen durch Farbstoff vor dem Abbau bewahrt, während bei Zellulosefasern das Gegenteil häufig ist.

Die Photooxydatien (im weißen Licht) einer auf verschiedenen festen Stoffen aufgebrachten Chlorophyll-Präparation wurde von Lonie und Ritchie untersucht anhand der Abnahme des Sauerstoffdrucks. Das Reaktionsprodukt (die Reaktion ist teilweise reversibel bei Verminderung des Druckes) enthält auf ein Molekül Chlorophyll (bzw. Carotin, wenn solches beigemischt wird) ein Molekül Sauerstoff. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist gering auf Glas, Zink- und Aluminiumoxyd, ganz wesentlich größer auf gewissen Thallosalzen als Substrat. In Mischungen von Chlorophyll und Carotin wird letzteres viel rascher angegriffen. Die photochemische Quantenausbeute war etwa $5\ 10^{-3}$ und nahm mit abnehmender Filmdicke zu.

3. Einfluß von Pigmenten auf Fasern

Egerton berichtet, daß die bekannte Beschleunigung des Faserabbaus durch Titanoxydpigment bei trockener Baumwolle (die äußerlich damit behandelt wurde) ausbleibt, daß jedoch bei Einlagerung des Pigmentes Zinksulfid in die Faser der Effekt eintritt; nach Egerton ist die schädliche Wirkung derartiger Pigmente durch Absorption von UV-Licht von Wellenlängen < 3800 Å bedingt.

4. Einfluß von Harnstoff-Formaldehydharzen (Knitterfestausrüstung) wurde von Smith untersucht. Bei ungenügender Vorsicht (besonders bei gewissen Farbstoffkombinationen) leidet die Lichtechtheit sehr. Der Mechanismus dieses Vorgangs ist noch nicht näher aufgeklärt.

B. Faserschädigung bzw. Makromolekülzerlegung durch Licht

Chamberlain, Lucas und Speakman zeigen, daß Calciumalginat durch kurzwelliges UV (welches bevorzugt absorbiert wird) ohne Mitwirkung von Sauerstoff und Feuchtigkeit sehr rasch abgebaut wird. Der Reichtum an

*) Referiert an Hand der Preprints of Papers.

Carboxyl-Gruppen könnte zur Erklärung dieses besonderen Verhaltens herangezogen werden. Allerdings sind Alginatfasern mit anderen Kationen wesentlich beständiger. Callow und Speakman finden bei Bestrahlung von Jute Veränderungen an sämtlichen Stoffen, aus denen die Jute aufgebaut ist.

C. Abbau von Stärke

Amylose aus Kartoffelstärke wird von Whelan und Peat mittels Bestrahlung in Gegenwart von Sauerstoff sowie ohne Sauerstoff abgebaut. Im ersten Fall erfolgt eine durch Zinkoxyd stark beschleunigte Oxydation, die über Formaldehyd und Ameisensäure zu Kohlendioxyd führt. Im zweiten Fall konnten Abbauprodukte nicht identifiziert werden, und anschließend durchgeführte Photooxydation erwies sich als stark gehemmt.

Berichtigungen

Die Bestimmung des Kristallitbrückenanteils in makromolekularen Kunstfasern

Von A. Sippel – Kolloid-Z. **113**, 76 (1949)

Gleichung (9) muß richtig lauten:

$$Q_\infty - Q_0 = \frac{100}{m_\infty} - \frac{100}{m_0} = \frac{100}{P_0}$$

Ferner lautet in Abb. 5 die fehlende Bezeichnung der Abszisse:

$$\frac{10^4}{P} \quad - - \rightarrow$$

Über die Erweichungstemperatur verschiedener Faserkeratine

Von H. Zahn – Kolloid-Z. **113**, 157 (1949)

Auf Seite 158, linke Spalte, muß es in der 9. Zeile von unten nicht Cystin sondern Cystein heißen.

Bücherbesprechungen

Lehrbuch der gesamten Chemie. Von F. L. Breusch-Istanbul. 604 Seiten mit 675 Diagrammen und 790 Formeln und Tabellen. (Basel 1948, Wepf u. Co.-Verlag). Preis geb. sfr. 45,—.

Beim Durchblättern dieses mit zahlreichen Formelbildern und Kurven ausgestatteten Lehrbuches, das sich insbesondere an einen der Medizin und Biologie nahestehenden Leserkreis wendet und dementsprechend viele sonst weniger beachtete Verbindungen in den Vordergrund stellt, besticht der gefällige Eindruck, den die chemischen Gleichungen in ihrer übersichtlichen, strukturellen Schreibweise machen, wobei Namen und wichtige Eigenschaften der in ihnen vorkommenden Verbindungen unmittelbar angeschrieben werden, so daß man gewissermaßen chemisch schauend zu lesen vermag.

Abgesehen von manchen Versehen im einzelnen, wie sie Erstauflagen anzuhaften pflegen, ist die eigentliche Stoffkunde in einer auch dem nur Nachschlagenden recht entgegenkommenden Weise dargestellt. Wendet man sich aber dem Titel des Lehrbuches zu, das die gesamte Chemie zu behandeln beansprucht, so wäre neben der anorganischen und organischen Chemie auch eine Darstellung der physikalischen Chemie zu erwarten. Leider findet man diese aber weit stiefmütterlicher und primitiver behandelt als in den Lehrbüchern etwa nur der anorganischen Chemie (Massenwirkungsgesetz!) und nicht ohne bedenkliche Fehler bei wichtigen Gegenständen (Dissoziation!), so daß bei einer Neuauflage hier sehr viel nachzuholen wäre. Die dem eigentlichen chemischen ABC vorausgestellte und daher dem Leser notwendig schwer begreifbare Kernphysik und kosmische Chemie könnte zugunsten näher liegender didaktischer Notwendigkeiten sehr stark beschnitten und vor allem aus dem Anfangskapitel herausgenommen werden. Entschließt sich der Verfasser zu einer so weitgehenden Umarbeitung und zu einer Bescheidung auf einen engeren sachlichen Umfang unter lebendigerer und einwandfreierer Einflechtung physikalisch-chemischer Gesichtspunkte in die Behandlung der anorganischen und organischen Präparate, wird das Buch insbesondere den Lesern, denen die Chemie eine Hilfswissenschaft bedeutet, zu einem willkommenen Ratgeber werden können.

L. Hock (Marburg)

Physikalische Chemie. Von K. Clusius-Zürich. 270 Seiten, mit mehreren Abbildungen. (Wiesbaden 1948, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung). Preis brosch. DM 10,—.

Diese FIAT-Review macht, wie ihr Herausgeber im Vorwort betont, keinen Anspruch darauf, die in Deutschland während der Kriegsjahre geleisteten Beiträge zur physikalischen Chemie vollständig zu erfassen, abgesehen davon, daß man viele Themen auch in die Bände über anorganische, organische Chemie und über Physik eingestreut finden kann. Doch wird es die Leser dieser Zeitschrift interessieren, daß unter den 17 bunten Kapiteln dieses handlichen Bandes sich ein besonders langes, mehr als 30 Seiten umfassendes über Kolloidchemie befindet, das von H. Erbring verfaßt ist, neben einem Bericht von G. V. Schulz über Kettenreaktionen und Polymerisationen im kondensierten Zustand und neben anderen naheliegenden Themen, von denen genannt seien, Flüssigkeitsstrukturen (H. Volkmann), Form von Makromolekülen (H. A. Stuart). Adsorption und Desorption (G. Dickel) und Oberflächen- und Grenzflächenspannung (H. Volkmann). Aus dem übrigen Inhalt sind mit Stichworten hervorzuheben: Kernumwandlungen, Isotopentrennung, Thermodiffusion, spezifische Wärmen, kalorimetrische Methodik, physikalisch-chemische Meßtechnik u. a. — Trotz der Unvollständigkeit kann man doch ein gutes Bild von den unter schwierigen Verhältnissen erzielten Leistungen gewinnen und durch die Literaturzitate leicht Zugang zu den einzelnen Veröffentlichungen finden.

L. Hock (Marburg)

Chemistry of the carbohydrates. (Chemie der Kohlenhydrate). Von W. W. Pigman-Appleton/Wisconsin und R. M. Goepp jr.-Wilmington/Delaware. XVII/748 Seiten, mehrere Abbildungen. (New York 1948, Academic Press. Inc. Publishers). Preis geb. $ 10.80.

Die Chemie der Kohlenhydrate ist in den letzten Jahren und Jahrzehnten in erstaunlicher Weise

angewachsen. Die Originalarbeiten sind in chemischen, biologischen und medizinischen Zeitschriften verstreut, entsprechend der weiten Bedeutung dieses Gebietes, die noch immer im Wachsen ist. Das Erscheinen eines Buches, das Wesentliches auf diesem Gebiet für Chemiker, Mediziner und Techniker zusammenfaßt, ist daher mit Freude zu begrüßen, zumal zur Zeit die deutschen Werke gleicher Richtung noch nicht wieder erschienen sind.

Nach einer Einleitung, die Allgemeines der Kohlenhydratchemie behandelt, werden in einer Reihe von Kapiteln die einfachen Zucker und ein Teil ihrer Derivate behandelt. Es folgen die Zuckeralkohole, dann die Inosite, dann die Zuckersäuren und andere Oxydationsprodukte der einfachen Zucker, schließlich ihre Äther, Anhydride, ungesättigten Derivate und ihre stickstoffhaltigen Abkömmlinge.

In ähnlicher Anordnung, im Ganzen kürzer gehalten, werden Oligosaccharide und Polysaccharide abgehandelt.

An geeigneten Stellen wird auch, zum Teil ziemlich ausführlich, auf die Enzyme des Glykosid-Ab- und -Aufbaus, die Carbohydrasen, eingegangen.

Das Buch bringt in sehr glücklicher Auswahl aus der gewaltigen Fülle des Stoffes das Wichtigste in klarer und übersichtlicher Form und Anordnung. Ein sehr sorgfältig angelegtes Sachregister (80 Seiten!) erhöht den Wert und die Brauchbarkeit des Buches sehr. Überall ermöglichen Literaturzitate den Übergang zur Originalliteratur.

Wer sich gründlich über die Chemie der Kohlenhydrate zu theoretischen wie zu praktischen Zwecken orientieren will, wird mit Freude und Erfolg zu diesem reichhaltigen Buch greifen. Wie der Verfasser im Vorwort schreibt, hatte er sich der Hilfe einer ganzen Reihe bedeutender Chemiker der Kohlenhydratchemie zu erfreuen, von denen nur C. S. Hudson, D. H. Brauns und H. S. Isbell erwähnt seien, Namen, die mit den anderen zusammen, eine weitere Gewähr für die Güte dieses Buches geben.

B. Helferich (Bonn)

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik. Von Werner Matz - Frankfurt a. M./Höchst. XVI, 356 Seiten, 114 Abbildungen. (Frankfurt a. M. 1949, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag). Preis: brosch. DM 26.—, geb. DM 28.—.

Der Verf. sagt selbst über sein Buch im Vorwort: „Das vorliegende Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll so dem Ingenieur, dem Chemieingenieur, dem Betriebschemiker und dem Apparatebauer die zum Verständnis des Wärme- und Stoffaustausches erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen der Thermodynamik vermitteln." Die Feststellung, daß dem Praktiker eine Thermodynamik gegeben ist, welche die erwähnten Vorgänge von den theoretischen Grundlagen bis zu Anwendungsbeispielen behandelt, wäre genügende Empfehlung für ein Werk. Aber mit dieser Feststellung wäre die Leistung des Verf. nicht vollständig gewürdigt. Neben dem Blick auf die Anwendung ist ihm auch das Bedürfnis eigen, die theoretischen Zusammenhänge bis zum Ende durchzudenken, und so enthält das Buch manche Abschnitte, z. B. aus der Thermodynamik der Mischphasen, die man in anderen Darstellungen dieser Art nicht findet, sowie originelle Überlegungen des Verf. wie etwa über das harmonische Poldreieck oder über thermodynamische Kreisprozesse. Einige Versehen lassen sich bei einer Neuauflage leicht beseitigen. Im ganzen ein Buch, das auch dem Chemiker, welcher es nicht der praktischen Anwendungen wegen liest, Anregung und Belehrung bietet.

W. Jost (Marburg/Lahn)

Von der Chemie zur Philosophie. Von A. Mittasch - Heidelberg. 764 Seiten mit einigen Abbildungen. (Ulm-Donau 1948, J. Ebner-Verlag).

Der nun achtzigjährige Verfasser, dessen scharfem und weitgerichtetem Blick der Leser bei der Betrachtung eines dem stattlichen Bande beigegebenen Bildnisses begegnet, — ein ehemaliger Volksschullehrer, der bei philosophischen Studien naturwissenschaftliche Hilfe suchte und so zu einem Schüler Wi. Ostwalds und damit zum Chemiker wurde, ein Mitarbeiter Boschs beim Ausbau der modernen, großindustriellen Kontaktchemie, der, nicht zufrieden allein mit überragendem technischem Erfolge, jener „katalytischen Kraft" mit einem Robert Mayer abgelauschten philosophischen Spürsinn ein langes und reiches Arbeitsleben hindurch nachgegangen ist — legt hier einen Band ausgewählter Schriften und Vorträge vor. Es ist reizvoll, sie zu lesen, weil alles bedeutungsvoll, beziehungsreich und so eng verknüpft mit persönlichen Erlebnissen und Eindrücken des Verfassers dargestellt ist, weil Chemie und Leben sich aufs engste in ihnen begegnen, und die nüchterne Wissenschaft in den Blick eines Leibniz, Schopenhauer, Nietzsche und Emerson gerückt wird. Robert Mayer, zweifellos durch seinen philosophischen Kopf als erster zu klarer Erfassung des Energieprinzips geführt, hat mit der Idee der „Auslösung" nicht nur die der Katalyse berührt, sondern über Wilhelm Ostwald auch den Auslöser von Mittaschs naturphilosophischer Gedankenrichtung gespielt. Man wird dabei weniger die Beziehungen der Chemie im Ganzen zu den bekannten Problemstellungen der eigentlichen Philosophie dargestellt finden als vielmehr die anziehende Widerspiegelung einer ihrer bedeutungsvollsten Erscheinungsseiten im Geiste eines zeitgenössischen, über die fachliche Umgrenzung hinausschauenden Chemikers erleben, wozu gerade auch die Freunde der Kolloidwissenschaft gern bereit sein werden.

L. Hock (Marburg)

Grundlagen der Werkstoffchemie. Ein Überblick über die Struktur und Konstitution der Werkstoffe. Von E. Brandenberger - Zürich. VIII/298 Seiten, 98 Abbildungen. (Zürich 1947, Rascher Verlag).

Wie in anderen Teilgebieten der Naturwissenschaften stand in der Entwicklung der Werkstoffkunde am Anfang die Sammlung und Sichtung von umfangreichen empirischen Unterlagen. Gegenwärtig gehen die Bemühungen dahin, die Zusammenhänge zwischen der Struktur und Konstitution und den makroskopisch wahrnehmbaren Eigenschaften der Werkstoffe zu ergründen. Auf dieser Entwicklungsstufe kommt dem vorliegenden Büchlein eine besondere Bedeutung zu. Der Verfasser hat sich mit Erfolg Mühe gegeben, eine systematische Darstellung der Kristallchemie der anorganischen und organischen Werkstoffe vorzulegen, die zu lesen dem Physiker, Chemiker und Ingenieur in gleicher Weise Genuß bereitet. Nicht zuletzt möge auf den Nutzen hingewiesen

werden, der dem Studenten aus dieser Darstellung erwächst. Das Büchlein darf als wertvolles Hilfsmittel bei der Ordnung unseres Wissens und unserer Erfahrungen über das Verhalten der Werkstoffe gelten. Der Werkstoff-Fachmann begrüßt diese Übersicht als Meilenstein auf dem Wege zu dem großen Ziel der Konstruktion eines geforderten Werkstoffes aus dem atomaren Bauplan heraus. Nach dem Studium des Buches empfindet man als Physiker das Fehlen einer den neueren Entwicklungen gerecht werdenden Werkstoffphysik. G. Haase (Frankfurt a. M.)

A. S. T. M. Standards on textile materials. (Textilnormen der Amerikanischen Gesellschaft für Materialprüfung). XII/547 Seiten mit zahlreichen Abbildungen. (American society for Testing materials, Philadelphia 1948). Preis broschiert $ 4.35.

Rund zwei Fünftel der Normen befassen sich mit Baumwolle und ihren Fabrikaten, während etwa je ein Fünftel entfällt auf Wolle, auf Seide und Kunstseide, und auf Asbest- und Glasfasern. Außer der Festlegung der Untersuchungsmethode, der zulässigen Streuungen und der Toleranzen wird den Definitionen und Fachausdrücken ein besonders breiter Raum gewidmet, auch die Art und Weise, wie bei der Erarbeitung neuer Normen bzw. der Aufstellung neuerer Untersuchungsmethoden praktisch verfahren werden soll, wird mit erfreulicher Gründlichkeit festgelegt. Reichlicher und erfreulich exakter Gebrauch wird von Methoden der Statistik bzw. der Wahrscheinlichkeitsrechnung und Fehlerrechnung gemacht (unter Benutzung handlicher Nomogramme und ausführlicher Besprechung von Beispielen im Anhang). Die empfohlene Grex-Numerierung (GRamm pEr X-tausend Meter), welche sozusagen das Denier-System auf Dezimalbasis stellt, wird von vielen insofern als glückliche Lösung angesehen werden, als bei diesem System der Faserquerschnitt proportional der Numerierung ist. Der mit der deutschen Textilnormung bzw. den Fachemfa-Methoden vertraute Leser vermißt manche Methode, die gerade für Kunstfasern und Kunstfaserveredlung wichtig ist, wie z. B. eine Methode zur Bestimmung der Laugelöslichkeit und Beuchbeständigkeit von Zellwolle. Es werden zwar zwei sehr genau festgelegte Methoden zur Bestimmung der Fluidität von Zellulosefaser-„Dispersionen" angegeben (Kupferoxydammoniak bzw. Cupri-äthylendiamin-hydroxyd), man vermißt aber sowohl die Einführung der heute doch schon allgemein benutzten Begriffe der spez. Viskosität (intrinsic viscosity) bzw. des Polymerisationsgrades; für Nylon, Vinyon und andere moderne Kunstfasern findet man überhaupt keine diesbezüglichen Methoden angegeben.

Während die Methoden zur Bestimmung der Beständigkeit gegenüber Insekten und Bakterien ziemlich ausführlich festgelegt sind, spielen offenbar die einstweilen nur vorgeschlagenen Methoden zur Ermittlung der Lichtbeständigkeit der Fasern eine nur untergeordnete Rolle. Interessant ist eine Bestimmung des Eindringvermögens von Wasser in Gewebe (Kurzschluß zwischen zwei an die betreffenden Textilien angelegten Elektroden bzw. Farbumschlag von Kobaltchlorid beim Feuchtwerden der Unterlage).

Im Anhang sind von besonderem Interesse ein neues Meßgerät für die Zug-Spannungs-Prüfung mit rein elektrischen Meßvorrichtungen, sowie eine Vorrichtung zur Verfolgung von Relaxationsvorgängen über lange Zeiten und ein Gerät für das Studium der Auswirkung momentaner Belastung auch bei extremen Temperaturen.

Das Buch gibt eine Fülle von Anregungen nicht nur für den Forscher, sondern auch für den wissenschaftlich gebildeten Praktiker.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Chemistry and methods of enzymes. (Enzym-Chemie). Von B. Summer und G. Somers-Ithaca, N. Y. 2. Auflage, XI/415 Seiten, mehrere Abbildungen. (New York 1947, Academic Press Inc. Publishers). Preis $ 6.50.

Das Buch ist für Wissenschaftler und ältere Studenten geschrieben, um über das Gesamtgebiet der Enzym-Chemie eine Übersicht zu geben, ohne allzusehr in Einzelheiten zu gehen. Teil I (57 Seiten) unterrichtet über die allgemeinen Eigenschaften der Enzyme. Teil 2 (142 Seiten) bringt in 6 Kapiteln die hydrolysierenden Enzyme, Teil 3 (133 Seiten) in 8 Kapiteln die Enzyme des Oxydationsstoffwechsels, einige spezielle Enzyme und die Desmolasen. Im Teil 4 (49 Seiten) folgen in zwei Kapiteln die Hydrasen, Mutasen und eine Übersicht über das Zusammenspiel der Enzyme beim Kohlehydratstoffwechsel. Ein Autorenregister und ein Sachregister schließen das Buch ab.

Das Buch erfüllt seinen Zweck in ausgezeichneter Weise. Die Auswahl des Stoffes, die Beschränkung auf das Wesentliche ist sehr gut gelungen. Auch das Geschichtliche wird regelmäßig erwähnt. Die Einteilung des Ganzen, der einzelnen Kapitel wie der kleineren Abschnitte ist klar, die Nomenklatur eindeutig definiert und durchgeführt. Eine große Anzahl von Formeln, von Tabellen und einige sehr schöne Abbildungen kristallisierter Fermente ergänzen den Text. Die Originalliteratur ist am Schluß jedes einzelnen Kapitels angeführt.

Das Buch ist vom erfolgreichen Forscher selbst geschrieben. Es wird all denen hochwillkommen sein, die sich einen Überblick über die moderne Enzymchemie verschaffen wollen. Dabei ist nicht zuletzt an diejenigen zu denken, die auf diesem Gebiet selbst experimentell tätig sind. Es wird an seinem Teil dazu beitragen, die Chemie der Enzyme, die an so vielen Stellen der Literatur und in so verschiedenwertigen Arbeiten verstreut ist, zusammenzufassen, zu läutern und ihre vielen schwebenden Fragen einer weiteren Klärung zuzuführen. B. Helferich (Bonn)

Experimental immunochemistry. (Experimentelle Immunochemie). Von E. A. Kabat-New York u. M. M. Mayer-Baltimore. Vorwort von M. Heidelberger. XV/567 Seiten mit 88 Abb. (Springfield-Illinois 1948, Charles C. Thomas Publisher).

Mit dem Erscheinen dieses Buches ist ein wichtiger Meilenstein in der Entwicklung eines der jüngsten Wissensgebiete angewandter Chemie erreicht. Während in den bisher erschienenen Monographien von Wells (The Chemical Aspects of Immunity) und von Marrack (The Chemistry of Antigens and Antibodies) das noch spärliche Gedankengut des nach Selbständigkeit trachtenden Forschungsgebietes der Immunochemie unter vorwiegend theoretischen Gesichtspunkten gesammelt und vermittelt wurde, entbinden die Autoren den Leser ihres Buches von den Mühen des Sicheindenkens in die derzeitigen, leider noch immer lückenhaften Hypothesen über die chemische Natur von Antigenen und Antikörpern und halten sich streng an die Wiedergabe des experimentell gesicherten Tatsachenmaterials.

Das Buch stellt das erste Praktikum der Immunochemie dar. Sein Platz ist aber nicht nur der Laboratoriumstisch, sondern mit gleichem Recht auch die Lehrkanzel. Diese doppelte Anwendbarkeit verdankt das Buch einer besonders klaren und übersichtlichen Darstellung des Stoffes, der nach experimentellen Gesichtspunkten geordnet und aufgegliedert ist und so kritisch abgehandelt wird, daß der Leser sich über die noch ungelösten Probleme und noch bestehenden Unsicherheiten stets völlig im klaren ist.

Der Uneingeweihte wird es dankbar begrüßen, daß er in der Einleitung mit den Grundbegriffen der Immunochemie vertraut gemacht wird. Die Abhandlung der Präcipitations-, Agglutinations- und Komplementbindungsmethoden erfolgt in vielseitigen Kapiteln unter besonderer Berücksichtigung der Heidelbergerschen quantitativen Auswertungsverfahren. Neben diesen tritt die Behandlung der Hämagglutination allzu sehr in den Hintergrund, so daß die Interessenten für Blutgruppen-, insbesondere Rh-Faktoren, eine gewisse Enttäuschung erfahren. Das gleiche gilt für Virusforscher, die sich über die Virus-Agglutination von Hühnererythrozyten informieren wollen. Dafür kommt der Abschnitt über das Komplement vielfachen Wünschen entgegen, indem er sich auch mit der Titration der Komplementbestandteile befaßt. Ganz besonders zu begrüßen ist die Abhandlung über Anaphylaxie und Allergie, weil in ihr ein weit verbreitetes und schwer zugängliches Schrifttum in meisterhafter Übersichtlichkeit zusammengefaßt wird. Das Kapitel über Antikörper und ihre Charakterisierung kann nicht als erschöpfend betrachtet werden. Es läßt die im „Fiat Review of German Science" Biochemistry, Part. II, S. 94, 1948 von H. Schmidt und Westphal mitgeteilten Ergebnisse noch unberücksichtigt.

Im 2. Teil des Buches findet die mannigfache Anwendung quantitativer immunochemischer Methoden eingehende Berücksichtigung.

Der 3. Teil befaßt sich in 24 Kapiteln mit den speziellen chemischen und physikalischen Methoden der Immunochemie. Bei der Erörterung physikalischer Bestimmungsverfahren, wie der Elektrophorese, der Ultrazentrifugiertechnik, den Diffusions-, Viskositäts-, Polarisations- und Lichtabsorptionsmeßmethoden wird die benötigte Apparatur an Hand von Abbildungen erklärt.

Im letzten Teil des Buches findet die Herstellungs- und Kristallisiertechnik reiner Eiweißkörper besondere Beachtung. Auch für die Reinigung von Antikörpern werden wertvolle Winke gegeben. Von besonderem Wert für den Eiweißchemiker ist die ausführliche Darlegung der zur Einführung markanter Gruppen in das Proteinmolekül gebräuchlichen Substitutionsreaktionen. Auch die neuesten Erfahrungen auf dem Gebiet der Toxinreinigung werden vermittelt. Sie finden eine wertvolle Ergänzung in einer lückenlosen Aufzählung aller Verfahren, die zur Isolierung der Glukolipoidantigene, der Pneumokokkenpolysaccharide und der d-Glutamylpolypeptide geführt haben, während die sehr umfangreichen experimentellen Unterlagen für die Gewinnung reiner Blutgruppensubstanzen nur kurz abgehandelt werden. Hier wie auf manchen besonders aktuellen Gebieten besteht ein Bedürfnis nach größerer Ausführlichkeit. Da sich die jungaufstrebende Immunochemie zur Zeit in einem geradezu stürmischen Entwicklungsstadium befindet, läßt sich schon jetzt eine baldige Neuauflage des Buches von Kabat und Mayer voraussagen. Seine Übersetzung ins Deutsche käme zahlreichen Wünschen hierzulande entgegen und wäre der schnellen Verbreitung dieses ausgezeichneten Standardwerkes äußerst dienlich. Schultze (Marburg)

Referate

I. Grenzschichtforschung

Haas, G., **Über den Aufbau und die Struktur aufgedampfter Siliciumschichten und ihr Verhalten bei hohen Temperaturen.** (Z. anorg. Chem. 257, 166, 1948).

Wenn Silicium in dünnen Schichten auf einer Steinsalzunterlage bei Zimmertemperatur niedergeschlagen wird, so ergeben sich bei Elektronendurchstrahlung Beugungsbilder mit nur drei diffusen Ringen, die für die ungeordnete Siliciumphase charakteristisch sind und die als Verbreiterung der Kristallinterferenzen aufgefaßt werden können. Eine eindeutige Beantwortung der Frage, ob diese Schichten äußerst feinkristallin oder amorph aufgebaut sind, ist nicht möglich. Befindet sich die Unterlage beim Aufdampfen auf Temperaturen oberhalb 600° C, so treten nur die scharfen Beugungsringe des im Diamanttyp kristallisierenden Siliciums auf. Die für eine bei 680° C aufgedampfte kristalline Siliciumschicht ermittelte Gitterkonstante steht in guter Übereinstimmung mit dem durch Röntgenstrahlen an massivem Silicium ermittelten Wert. Das Silicium verhält sich beim Aufdampfen also ähnlich wie das ihm verwandte Germanium, bei dem infolge des niedrigeren Schmelzpunktes auch schon bei einer Unterlagetemperatur von 350—400° C ein kristalliner Niederschlag gewonnen wird. Der Übergang der bei tieferen Temperaturen niedergeschlagenen ungeordneten Siliciumschichten in den kristallinen Zustand kann nachträglich auch durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 650—700° C im Vakuum oder an der Luft erreicht werden. Die Oxydation von Silicium ist selbst bei höheren Temperaturen sehr schwach. Eine 350 A dicke Siliciumschicht muß etwa 1 Stunde auf etwa 800° C erhitzt werden, bevor sie gerade durchoxydiert ist. Mit der Schichtdicke nimmt die Temperatur zu. Auch durchoxydierte Schichten zeigen keinen einheitlichen Aufbau, man findet in Beugungsbildern Bezirke von amorphem SiO_2 und Christobalit.

Haase (Frankfurt a. M.)

Erbacher, O., Herr, W. u. Wiedemann, M., **Über die Metallionenadsorption an Metalloberflächen.** (Z. Naturforschg. **3a**, 637, 1948).

Die Adsorption von Metallionen (Pb^{2+}, Bi^{3+}, Th^{4+}) an verschiedenen festen Metallen und an flüssigem Quecksilber wird mittels radioaktiver Indikatoren untersucht. Um eine elektrochemische Abscheidung zu vermeiden, wird als gelöstes Metall immer ein solches gewählt, das unedler als das adsorbierende Metall ist. Der Einfluß von unkontrollierbaren adsorbierten Fremdschichten wird dadurch ausgeschaltet, daß die Adsorptions-

versuche in Lösungen von 0,1 n HNO_3, HCl und H_2SO_4 durchgeführt werden. Gold adsorbiert die Bi^{3+}- und Pb^{2+}-Ionen stärker als Silber. Es kann eine völlige Bedeckung der Goldoberfläche durch Silberionen erreicht werden. Eine einfache Erklärung für das stärkere Adsorptionsvermögen des Goldes könnte in seiner höheren Oberflächenenergie liegen. Die experimentellen Ergebnisse lassen sich bei wachsender Konzentration nicht durch die Langmuirsche Isotherme wiedergeben, sie gehorchen vielmehr sämtlich der Ostwald-schen (Freundlichschen) Adsorptionsisothermen $a = \alpha\ c^{1/n}$. Im Bereich sehr kleiner Konzentrationen wird immer der gleiche Prozentsatz an Ionen adsorbiert unabhängig von der Konzentration (Henrysches Gesetz). In der Konstanten α findet das Adsorptionsbestreben seinen Ausdruck. α hängt von dem den gelösten Ionen entsprechenden Normalpotential, von der Ladung und der Hydratation der Ionen, von der Löslichkeit der Ionenverbindung und von der Adsorptionskraft, d. h. von der Oberflächenenergie des Adsorbers ab. Durch die Konstante 1/n wird das Desorptionsbestreben erfaßt, das u. a. durch die elektrostatische Abstoßung der Ionen bewirkt wird. Die an Quecksilber aufgenommenen Adsorptionsisothermen zeigen eine geringere Adsorption als die an festen Metalloberflächen. Ursache ist neben einem geringeren Adsorptionsvermögen der fortdauernde Platzwechsel der Quecksilberatome an der Oberfläche. Haase (Frankfurt a. M.)

Schaeffer, W. D., W. R. Smith und C. B. Wendell, **Die Adsorption von Helium an Kohleschwarz bei der Temperatur von flüssigem Helium.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 863, 1949).

Nach einer Beschreibung eines Systems aus zwei ineinander gestellten, mit flüssigem Stickstoff gekühlten Dewar-Flaschen zum nahezu verlustlosen Transport von flüssigem Helium werden die Adsorptionsisothermen von He an Kohleschwarz (Spheron 6, Spheron C) bei 4,2° K beschrieben. Aus der Menge des adsorbierten Heliums ergibt sich ein Abstand der He-Atome von 2,80 bzw. 2,92 Å, während im festen Helium bei 1,45° K und 37 Atmosphären Druck eine hexagonal dichteste Kugelpackung mit einem Atomabstand von 3,07 Å vorliegt. Die Atomabstände im adsorbierten Helium sind also praktisch identisch mit denen im festen Helium. Die berechneten Adsorptionswärmen liegen zwischen 93 und 34 cal/Mol und stehen in Übereinstimmung mit den Werten von Brunnauer, Emmet und Teller. (J. Amer. chem. Soc. **59**, 2682, 1937).

E. Gruner (Clausthal)

Kurbatov, M. H., **Die Adsorptionsgeschwindigkeit von Barium-Ionen in extremer Verdünnung durch Eisenoxydhydrat.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 858, 1949).

Die Tatsache, daß eine Fällungsadsorption aus hochverdünnten Lösungen nicht gleichzeitig mit dem Abschluß der Fällung beendet ist, sondern noch langsam weiter verläuft, wird benutzt, um den Kernreaktionen Cs(dn)Ba^{133} und Cs(d2n) Ba^{134} näherzukommen. Zu diesem Zweck wird eine Ba-Salzlösung mit einer Ba^{++}-Ionenkonzentration von $3 \cdot 10^{-10}$/l mit $1 \cdot 10^{-5}$ gr. mol Eisenoxydhydrat gefällt und die Beobachtung auf 100 Std. ausgedehnt. Es zeigte sich, daß sowohl eine Änderung des pH der Lösung von 7,5 auf 8,5 als auch eine Vergrößerung der NH_4Cl-Konzentration von $3{,}8 \cdot 10^{-3}$ n auf $3{,}0 \cdot 10^{-1}$ n die Adsorptionsgeschwindigkeit erhöht. Die Resultate stehen in Übereinstimmung mit den entsprechenden theoretischen Überlegungen.

E. Gruner (Clausthal)

Hutchinson, E., **Gemischte Adsorptionsschichten an Öl-Wasser-Grenzflächen.** (J. Colloid Sci. **3**, 521, 1948).

Diese Arbeit schließt an die in der Kolloid-Z. **114**, 36, 1949 referierten Arbeiten des Verfassers an (J. Colloid Sci. **3**, 219, 235, 1948) und behandelt die Grenzflächenspannung wässriger Lösungen von Na-Dodecylsulfat gegen Lösungen von Oktylalkohol in Benzol. Als Meßmethode diente wieder die der „sessile bubble". Durch Anwendung des Gibbsschen Adsorptionstheorems werden Annäherungsrechnungen zur Bestimmung der molekularen Zusammensetzung der heterogenen Grenzflächenschicht durchgeführt in der Annahme, daß diese Schicht keine H_2O-Molekeln enthält. Es zeigt sich, daß im Gleichgewichtssystem der Einfluß öllöslicher Verunreinigungen in Na-Dodecylsulfat geringer ist als bei den entsprechenden Luft-Wasser-Grenzflächen. Die Eigenschaften der gemischten Adsorptionsschichten liegen zwischen den der reinen Komponenten.

E. Gruner (Clausthal)

Hutchinson, E., **Adsorptionsschichten an Öl-Wasser-Grenzflächen. III.** (J. Colloid Sci. **3**, 531 1948).

In Fortsetzung früherer Versuche (J. Colloid Sci. **3**, 219, 235, 1948; Ref. Kolloid-Z. **114**, 63, 1949) wird die Grenzflächenspannung wässriger Lösungen von Na-Dodecylsulfat gegen Benzol, Cyklohexan, Chlorbenzol und Nitrobenzol mittels der Methode der „sessile bubble" ermittelt und in Abhängigkeit von der Gefrierpunktserniedrigung dargestellt. Auch hier erweist sich die Molekelverdichtung in der Grenzschicht Nitrobenzol-H_2O größer als bei den übrigen untersuchten Stoffen. Die Ergebnisse sind mit den früher erhaltenen vollkommen vergleichbar. E. Gruner (Clausthal)

Shedlovsky, L., J. Ross und C. W. Jakob, **Der Einfluß gewisser Verunreinigungen auf die Oberflächen- und Grenzflächenspannung wässriger Lösungen von Na-Dodecylsulfonat.** (J. Colloid Sci. **4**, 25, 1949).

Es wird gezeigt, daß die Minima in den Oberflächenspannungs-Konzentrationskurven bei 27° und 40° und in den Grenzflächenspannungs-Konzentrationskurven (Wasser-Benzol) bei 25° von Na-Dodecylsulfonat-Lösungen auf Verunreinigungen zurückzuführen sind, denn die durch selektive Adsorption gereinigten Lösungen zeigen keine derartigen Minima. So fehlen diese auch z. B. bei Mischungen aequimolekularer Lösungen von Na-Dodecylsulfonat und -sulfat, während sie bei Mischungen aus Stoffen verschiedener Kettenlängen, z. B. Na-Dodecylsulfonat und Na-Heptadecylsulfat deutlich vorhanden sind.

E. Gruner (Clausthal)

Stäsche, N., **Über die Erzeugung einer dickeren Magnesiumfluorid-Schutzschicht auf Magnesium-Legierungen.** (Arch. Metallk. **3**, 99, 1948).

Unter der Vielzahl der Möglichkeiten für die Herstellung von Magnesium-Schutzschichten haben nur zwei eine verbreitete Anwendung gefunden: Lackanstriche, die dichte Überzüge ergeben, und der Salpetersäure-Bichromat-Beizschutz, der einige $m\mu$ dicke und daher leicht verletzliche Schutzschichten liefert.

Demgegenüber haben Verfahren zur Erzeugung von Magnesiumoxydschichten, die Behandlung in Bädern mit anorganischen Stoffen wie Silikaten und Phosphaten oder mit organischen Bestandteilen wie Alkalisalzen hoher homologer Fettsäuren geringere Bedeutung, ebenso wie die elektrolytische Erzeugung von Magnesiumschichten.

Da aber die Magnesiumfluoridschichten besonders widerstandsfähig sind, hat Verf. ein chemisches Verfahren zur Erzeugung solcher Überzüge auf Magnesiumlegierungen ausgearbeitet, nach dem auf dem Magnesium durch Kochen mit Natronlauge eine Primärschicht von Magnesiumhydroxyd erzeugt wird, die durch Kochen in Fluoridlösung in Magnesiumfluorid umgewandelt wird.

Die günstigsten Versuchsbedingungen werden im einzelnen beschrieben. Bei Kochen ohne Druck erhält man dickere Schichten von z. B. 10 μ nur bei hohen Laugenkonzentrationen und langen Behandlungszeiten. Bei Behandlung unter Druck mit Natronlauge erhält man hinsichtlich Festigkeit und Aussehen günstigere Schichten. Mit Rücksicht hierauf wird man aber mit der Schichtdicke nicht über 10—30 μ hinausgehen können.

Dieses Verfahren ergibt Schutzschichten mit ausgezeichneter Korrosionsbeständigkeit bei bis zu 30tägigem Dauerversuch in oxydischem Seewasser sowie bei Beanspruchung im täglichen Gebrauch. Peters (Hagen)

Beeck, O., A. W. Ritchie u. A. Wheeler, **Die Adsorption von Wasserstoff an Nickelkatalysatoren. I. Der Sinterungseffekt.** (J. Colloid Sci. **3**, 505, 1948).

Die Adsorption von Wasserstoff an Nickel ist sehr verschieden, je nachdem man das Nickel durch Reduktion des Oxydes oder als Film durch Vakuumverdampfung gewonnen hat. Die Wasserstoff-Aufnahme bei 0,1 mm Hg-Druck wurde zwischen —196 und +400° von beiden Seiten her gemessen, und zwar, von 196° ausgehend, mit ansteigender Temperatur bis zu einem Temperatur-Maximum (23°, 200°, 400°) und von da an bei fallender Temperatur bis zur Endtemperatur —196°. Dabei zeigte es sich, daß die aufgenommene Wasserstoffmenge bei —196° auf der ansteigenden Temperaturkurve niedriger ist als bei der gleichen Temperatur auf der absteigenden Temperaturkurve, und daß die ersteren Mengen keinen wahren Gleichgewichten entsprechen, während dies bei den letzteren der Fall ist. Es wird demzufolge von „langsam aufgenommenem Wasserstoff" und von „schnell aufgenommenem Wasserstoff" gesprochen. Außerdem erweist sich das Temperaturmaximum („Sinterungstemperatur") insofern bedeutsam, als die Wasserstoffaufnahme bei —196° (Versuchsbeginn) bei dem Versuch bei 23° etwa 10 mal so groß ist wie bei dem 200°-Versuch und etwa 175 mal so groß ist wie bei dem Versuch bei 400°. Filme, bei 200—400° gesintert, gaben ähnliche Resultate wie durch Reduktion von Nickeloxyd hergestelltes Nickel. Aus diesen Tatsachen wird gefolgert, daß die rasche Aufnahme eine Adsorption (Chemosorption) ist, die langsame dagegen eine Absorption durch die gesamte Metallstruktur, d. h. eine feste Lösung von Wasserstoff in Nickel. Die durch Wasserstoff eingenommenen Plätze in der Nickelstruktur können nicht durch CO, Kr oder Aethylen eingenommen werden, sind also nicht durch van der Waalssche Kräfte gebunden. Der durch Chemosorption gebundene Wasserstoff entspricht einer reinen Oberflächenadsorption, ebenso wie die von CO, Kr, Aethylen usw. mit van der Waalsschen Bindungskräften. Der gelöste Wasserstoff ist also nicht an katalytischen Vorgängen beteiligt.

E. Gruner (Clausthal)

Anderson, R. B., W. K. Hall, A. Krieg und B. Seligman, Studien über die Fischer-Tropsch-Synthese. **V. Aktivitäten und Oberflächengrößen von reduzierten und carburierten Kobalt-Katalysatoren.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 183, 1949).

Die vorliegende Arbeit setzt Oberflächengröße und Oberflächenzugänglichkeit in Beziehung zu ihrer Aktivität und zur Verteilung der Reaktionsprodukte. Die Oberfläche des Katalysators war zwar nach einem zwölfwöchigen Betrieb bei 183° und Atmosphärendruck stark mit pechartigen Stoffen beladen, jedoch waren Oberflächengrößen und Porenvolumen unverändert, was auch durch Röntgenanalyse bestätigt wurde. Freier Kohlenstoff war nur in sehr geringer Menge oder gar nicht abgeschieden worden. Besonders bemerkenswert ist, daß die Aktivität des Katalysators bei mehrwöchigem Betrieb bei Drucken bis zu 7,8 Atm. erhalten blieb, jedoch war die Aktivität beträchtlich geringer, wenn nach einer Druck-Katalyse bei Atmosphärendruck gearbeitet wurde, wie überhaupt Druckunterschied die Aktivität verringert, was auf die dadurch bedingte verschiedene Porenfüllung des Katalysators mit Kohlenwasserstoffen zurückgeführt wird. Eine Verminderung der Zugänglichkeit der Katalysatoroberfläche verursacht ein Ansteigen der Methanfraktion und anderer leichter Kohlenwasserstoffe und in manchen Fällen sogar eine Verminderung der Aktivität. Enthält der Katalysator Carbid als Hauptmenge (das sich aber bei der Synthese nicht in diesem Maße bildet), so wird ein merklicher Aktivitätsverlust verursacht, nicht aber durch freien Kohlenstoff, wie er sich aus CO bei 235° und höher niederschlägt. Im allgemeinen aber verschiebt die Anwesenheit von Kohlenstoff, sowohl als Carbid als auch als freies Element, die Ausbeute nach Richtung der leichten Kohlenwasserstoffe zu.

E. Gruner (Clausthal)

Naumann, H., **Über Oberflächen-Rauhigkeits-Messungen.** (Metall **1948**, 326).

Die geometrische Oberfläche eines Werkstückes entspricht im allgemeinen nicht der tatsächlichen. Die von der Makrogestalt abweichende Mikrogestalt umfaßt die Einzelheiten der Oberfläche als sog. Rauhigkeiten. Denkt man sich durch die tiefsten Senken und die höchsten Spitzen je eine Ebene gelegt, so gibt der Abstand dieser Grundfläche von der Hüllfläche die sog. Rauhtiefe an, innerhalb derer die einzelnen Rauhigkeiten als Funktion $h = f(x, y)$ liegen.

Die Kenntnis dieser Größe h oder einer ihr vergleichbaren Zahl ist für viele technischen Fragen wichtig, und es sind eine Reihe von Verfahren entwickelt, um ein Bild von der mikroskopischen Gestalt der Oberfläche zu erhalten.

Mit dem Abtastgerät von Forster wird die Oberfläche mit einer Nadel abgetastet. Man erhält eine dem Radius der Nadelspitze entsprechende Parallelkurve zur Oberfläche, die durch einen Lichtstrahl auf einem Film aufgezeichnet wird. Bei dem Verfahren von Trontini wird die Nadelbewegung in elektrische Impulse umgesetzt. Rein elektrisch arbeitet das Verfahren nach Perthen, indem die Kapazität eines auf-

gelegten Prüflings gegen das Werkstück gemessen wird. Bei dem pneumatisch arbeitenden Solexverfahren gibt der Luftaustritt aus einer auf das Werkstück aufgesetzten Kappe eine Maßzahl für die Rauhigkeit.

Optische Verfahren haben gegenüber mechanischen den Vorteil, daß keine mechanischen Kräfte auf das Werkstück übertragen werden. Der Busch-Flächenprüfer vergleicht das Werkstück optisch mit einem Normalstück. Das Verfahren von Heyes und Lueg photometriert den Gegenstand vergleichend im Hellfeld und im Dunkelfeld und bewertet das Verhältnis der Lichtströme im Vergleich mit einem optisch idealen Spiegel. Bei dem von Linnik angegebenen und von Schmaltz in einem Zeißgerät weiter entwickelten Lichtschnittverfahren wird auf der Oberfläche unter schrägem Einfall ein Spalt abgebildet und senkrecht zur Einfallrichtung mit einem Mikroskop betrachtet. Bei dem im Busch-Raulimeter weiter vervollkomneten Verfahren benutzen beide Strahlengänge ein Objektiv. Rauhigkeiten von 0,4 μ lassen sich mit 0,1 μ Genauigkeit bestimmen. Der Tragteilmesser von Dreyhaupt mißt nur die den mechanischen Beanspruchungen ausgesetzten Gipfel der Rauhigkeiten in % der Gesamtfläche. Wohl das genaueste Bild der Oberfläche vermittelten Interferenzmessungen, wobei entweder die vom Prüfling reflektierte Strahlung mit einem kohärenten, von einem Vergleichskörper reflektierten Strahlenbündel interferiert (Zeiß-Gerät nach Linnik), oder auf den Prüfling eine Glasplatte aufgelegt wird, deren Unterseite mit der Oberfläche des Prüflings Interferenzen liefert. (Linnik-Zeiß-Interferenz-Mikroskop). Zur besseren Orientierung verwendet man hierbei zwei Quecksilber- oder besser zwei Cadmium-Linien. Damit sind eine Reihe von Verfahren aufgezählt — ohne Anspruch auf Vollständigkeit — die eine Untersuchung der Oberflächenrauhigkeit und deren Beurteilung gestatten.

Peters (Hagen)

II. Film- und Fadenforschung

Trurnit H. J., **Über Filme und Mischfilme von langkettigen dibasischen Estern.** (Z. Naturforsch. **2b,** 258, 1947).

Bei der Untersuchung monomolekularer Filme von Mischungen mehrerer Partner auf Wasser gibt die Diskussion des Zusammenhangs zwischen dem mittleren molekularen Flächenbedarf A des Films auf der Wasseroberfläche und dem Schub F anhand der F/A-Kurven Hinweise über Stärke und Art der zwischenmolekularen Kräfte. In dem Zusammenhang berichtet der Verf. über Filme von dibasischen Estern und ihren Mischungen. Filme von langkettigen dibasischen Estern auf Wasser verhalten sich bei der Kompression danach anscheinend ähnlich wie die sog. Übergangsfilme, deren Eigenschaften zusammenfassend geschildert werden. Die Diskussion der F/A-Isothermen ergibt, daß die Langmuirsche Theorie der „Duplexfilme" nur auf einen Teil des Kurvenverlaufs anwendbar ist, während für den anderen Teil und den Mechanismus des Übergangs zwischen beiden Teilen andere Vorstellungen entwickelt werden. Als Ursache für das abweichende Verhalten ist anzusehen, daß die Moleküle der dibasischen Ester, die an den Molekülenden je eine hydrophile Gruppe enthalten, sich beim Einengen des Films anders aufrichten als die Fettsäuren mit nur einer hydrophilen Gruppe. Bei geeigneter Wahl der anderen Komponente in Mischungen von dibasischen Estern ist es möglich, Filme von Stoffen, die für sich allein nicht voll kondensierbare, also instabile Filme bilden, durch Zugabe bestimmter Mengen einer Substanz, die für sich allein einen stabilen Film gibt, vollkommen zu stabilisieren. Diese Filme lassen sich dann normal kondensieren. Die notwendige Menge des Stabilisators hängt von dem Kettenlängenverhältnis der beiden Komponenten, der Lage der hydrophilen Gruppen und der Versuchstemperatur ab. Peters (Hagen)

Trurnit, H. J., **Ein Schubmesser für monomolekulare Filme.** (Z. Naturforschg. **2B,** 267, 1947).

Bei vielen physikalisch-chemischen und biologischen Problemen besitzt die Kenntnis des Verhaltens dünnster Schichten organischer Stoffe an Flüssigkeitsoberflächen große Bedeutung. Durch Messen der Abhängigkeit des mittleren molekularen Flächenbedarfs von Schub (= Kraft pro Längeneinheit in der Randlinie von Filmen = Dyn/cm) und von der Temperatur erhält man hierüber und über Bau, Orientierung der Moleküle und über die zwischenmolekularen Kräfte Aufschluß. Für derartige Filmuntersuchungen hat Verf. aufgrund der Erfahrungen anderer Forscher und eigener Überlegungen einen einfachen und zweckmäßigen Schubmesser (sonst auch Filmwaage genannt) gebaut. Er entstand durch zweckmäßigen Umbau eines Polarisationsapparates und enthält gegenüber den gebräuchlichen Apparaturen eine Reihe von Abänderungen und Verbesserungen, die, wie auch die Konstruktion, im einzelnen näher beschrieben werden.

Über die Leistungsfähigkeit des Gerätes berichten Genauigkeitsprüfungen. Die Empfindlichkeit beträgt 1^0 = 0,382 Dyn/cm und der Meßbereich bei den gewählten Abmessungen ca 40 Dyn/cm. Er kann durch Verwendung anderer Drahtstärken und anderen Materials in gewünschter Weise abgeändert werden. Peters (Hagen)

III. Kolloidforschung

Brady, A. P. u. H. Huff-Stanford, Calif., **Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und der kritischen Konzentration zweier typischen kolloiden Elektrolyte.** (J. Colloid Sci. **3,** 511, 1948).

Es wird die Leitfähigkeit wäßriger Lösungen der beiden kolloiden Elektrolyte Laurylsulfonsäure und Kaliumlaurat bei 0, 25, 50, 70, und 90^0 bestimmt. Die Kurven bestehen aus zwei gegeneinander geneigten Kurvenästen, deren Schnittpunkte die kritische Konzentration für die Leitfähigkeit darstellen. Diese geht durch ein Temperaturminimum, das in der Nähe der Zimmertemperatur liegt. Die Resultate, die mittels einer Dyke-Jones-Brücke und eines Oszilloskop-Detektors erhalten wurden, waren im allgemeinen den mit anderen Methoden erhaltenen vergleichbar. Es werden Kurven der spezifischen und aequivalenten Leitfähigkeit gegeben und Angaben über die Änderung der Leitfähigkeit mit der Temperatur gemacht. E. Gruner (Clausthal)

Kratky, O. und G. Porod-Graz, **Diffuse Kleinwinkel-Streuung von Röntgenstrahlen in kolloiden Systemen.** (J. Colloid Sci. **4,** 35, 1949).

Es wird gezeigt, daß die Hauptursache der diffusen Kleinwinkel-Streung von Röntgenstrah-

len materielle Inhomogenitäten kolloider Dimension sind. Dabei werden drei Typen unterschieden:

1. Kleinwinkel-Streuung durch Oberflächen, wenn z. B. bei cylindrischen Teilchen infolge starker Absorption der Strahl nur eine dünne Oberflächenlage durchdringt.

2. Streuung in aufgelockerten Systemen, die dann vorliegen, wenn die Abstände der Einzelteilchen groß sind im Vergleich zu ihren eigenen Dimensionen.

3. Streuung in dicht gepackten Systemen, bei denen die Teilchenabstände von gleicher Größenordnung oder kleiner sind als die Eigendimensionen.

Diese Fälle werden mathematisch-theoretisch behandelt. Besonders im letzteren sind Teilchengröße, Teilchengestalt (Lamellen, Stäbchen, Fasern, Kugeln) und Lage der Partikel zum einfallenden Strahl Variationsmöglichkeiten. Bei der Berechnung der Streuungskurven spielen die sich wechselseitig beeinflussenden Interferenzen eine wesentliche Rolle, wie an Beispielen von Zellulose, Seidenfibrin, Keratin, Ramiefaser usw. gezeigt wird. Auf dieser Grundlage wird auch die Abhängigkeit der Streuungsintensität vom Quellungsgrad gedeutet, und es werden Daten über die Winkelabhängigkeit der Streuung in Ramiefasern und Viskose gegeben. Schließlich wird das Verhalten der verschiedenen Typen dicht gepackter Systeme miteinander verglichen.

E. Gruner (Clausthal)

van de Hulst, H. C.-Leiden, **Lichtstreuung durch kolloide Lösungen. Interpolation der oszillatorischen Funktionen.** (J. Colloid Sci. **4**, 79, 1949).

Bezüglich der theoretischen Behandlung der Lichtstreuung durch kolloide Teilchen wird ein mathematisches Hilfsmittel in der Einführung der „komplexen Amplitude" gegeben, mit deren Hilfe eine zuverlässige Interpolation durchgeführt werden kann. Angewandt wird diese Methode auf die Behandlung der Themen: Intensität und Polarisation als Funktionen des Streuungswinkels, Streuung von polarisiertem Licht, Streuung durch große Teilchen, Verminderung durch leitende und nichtleitende Teilchen.

E. Gruner (Clausthal)

Siewert, G. und H. Jungnickel, **Über Ionenaustausch an Aluminiumoxyden des Handels.** (Z. anorg. allg. Chem. **257**, 215, 1948).

Zur Klärung von Austauschvorgängen bei der anorganischen Chromatographie wurde das Adsorptionsverhalten von Aluminiumoxyden des Handels (Aluminium oxydatum purum Kahlbaum Nr. 0213 Aluminium oxydatum purum Merck Nr. 21 095, Aluminium oxydatum anhydricum standardisiert nach Brockmann) untersucht. Beim Auswaschen geben diese ein alkalisch reagierendes Waschwasser, weil Carbonat und Hydrogencarbonat in Lösung gehen. Hierbei und bei den Adsorptionsversuchen mit Chininchlorid-Lösung zeigte sich, daß sich die Präparate zwar etwas verschieden verhalten, daß aber die Adsorption gar nicht das Kation, sondern das Anion betrifft. Es wird angenommen, daß das adsorptionstüchtige, alkalifrei gewaschene Aluminiumoxyd an einigen Stellen reaktionsfähige Hydroxylgruppen enthält, etwa derart, daß einzelne Gitterpunkte der Kristalloberfläche nicht nur mit O^{2+}-Ionen, sondern mit OH^--Ionen besetzt sind, die bei der Umsetzung mit Säuren oder Salzen gegen das Anion ausgetauscht werden. Für das Aluminiumoxyd-Brockmann ergibt sich schätzungsweise etwa eine OH-Gruppe auf 200 Al-Ionen. Daneben enthalten die Aluminiumoxyde geringe Mengen nicht auswaschbaren Alkalis, das in Form von Aluminat vorliegen könnte. Der Na-Gehalt beträgt jedoch nur etwa 1 Atom auf 2000 Al^{3+}-Ionen, liegt also um eine Zehnerpotenz niedriger als der Gehalt an reaktionsfähigen Hydroxylgruppen.

E. Gruner (Clausthal)

Harkins, W. D. und H. Oppenheimer-Chicago, **Der Lösungsvorgang von polar-nichtpolaren Substanzen in Lösungen von Elektrolyten mit langen Ketten.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 808, 1949).

Polar-nichtpolare Stoffe mit langen Ketten sind in Langketten-Elektrolyten meist stärker löslich als nichtpolare Verbindungen, und außerdem ist der Charakter der Löslichkeitskurve verschieden. So ist z. B. die Kurve für n-Heptanol in wäßriger K-Dodecanat- und K-Myristat-Lösung gegen die Konzentrationskoordinate des ersteren konkav, die von n-Heptan konvex. Es werden weiterhin Kurven für die polar-nichtpolare Löslichkeit von n-primären Alkoholen mit 7—12 C-Atomen in wäßrigen Lösungen von Seifen mit 7—14 C-Atomen gegeben. Röntgenuntersuchungen zeigen, daß die Stellung und Orientierung der polar-nichtpolaren Molekeln in diesen Lösungen denen der Seifen symbat geht, indem die polaren Gruppen nach dem Wasser zu orientiert sind, während die Kohlenwasserstoff-Molekeeln zwischen den Seifenmolekeln liegen.

E. Gruner (Clausthal)

Zaiser, E. M. und V. K. La Mer-New York, **Die Kinetik der Bildung und des Wachstumes von monodispersen Schwefel-Hydrosolen.** (J. Colloid Sci. **3**, 571, 1948).

Die Bildung des kolloiden Schwefels aus 0,0005—0,003 molaren Lösungen von $Na_2S_2O_3$ und 0,0075—0,006 molaren HCl-Lösungen zerfällt in drei Stadien:

1. Die „homogene Reaktion". Die Bildung des monodispersen Schwefels beginnt sofort nach Zusammengeben der beiden Lösungen und wird durch UV-Absorptionsmessungen mit dem Beckmannschen Quarzspektrometer bei $\lambda = 3000$ Å verfolgt. Dabei zeigt es sich, daß die Konzentration des gelösten Schwefels einen konstanten Wert erreicht, der einen Übersättigungszustand darstellt, auf den die Kondensation des Schwefels folgt. Die Zeit, innerhalb der dieser Phasenwechsel erfolgt, ist unabhängig von der Konzentration der Reaktionslösungen und von der Gegenwart geringer Salzmengen, variiert aber mit der Bildungsgeschwindigkeit des Schwefels, seiner Löslichkeit, der Keimbildung und der Wellenlänge des Lichtes, das zur Absorptionsmessung verwendet wird. Dagegen ist die Bildungsgeschwindigkeit des Schwefels abhängig von der Konzentration der Ausgangslösungen. Die S-Abscheidung aus Thiosulfat und Salzsäure ist an sich schon ein autokatalytischer Vorgang. Größere Salzmengen vergrößern diesen positiv-autokatalytischen Effekt noch mehr. Er tritt besonders bei Lanthansalzen hervor, wie überhaupt alle Veränderungen der Zusammensetzung des Mediums, die die Löslichkeit des Schwefels beeinflussen, einen Wechsel der Konzentration der Schwefellösung hervorrufen. Das ist der Fall bei Zugabe von Alkohol, Dioxan usw. deren Wirkung auf eine „Stabilisierung" des Thiosulfates hinauslaufen, weil sie die Löslichkeit des Schwefels und die Zeit bis zu seiner Abscheidung erhöhen.

2. Das „Kondensationsstadium" beginnt mit der Keimbildung des Schwefels, über die theoretische Betrachtungen angestellt werden. Sie erfolgt, noch bevor der Nachweis des kolloiden Schwefels durch die Lichtstreuung möglich ist. An eben diesem Punkte wurde der kleinste Teilchenradius (r) zu 0,07 μ (λ 4000 Å) und die Anzahl der Teilchen zu $2{,}7 \cdot 10^6$ pro ccm gefunden, und die Zeit, die von der Keimbildung an bis zur Erreichung dieser Teilchengröße vergeht, beträgt nicht mehr als 2 Minuten. Da die Änderung der Teilchengröße mit der Zeit nicht linear verläuft, kann auch ein stationärer Zustand im Diffusionsprozess, bei dem der gelöste Schwefel auf den Partikelchen niedergeschlagen wird, nicht im frühen Wachstumsstadium eintreten. Dieser Zustand wird erst erreicht, wenn $r = 0{,}35$—$0{,}40$ μ. Hier findet man sich aber bereits im

3. „heterogenen Stadium", das nicht nur durch das weitere Wachstum der Teilchen, durch Koagulation und Alterung, sondern auch durch das verstärkte Einsetzen von chemischen Reaktionen, an denen Polythionate besonders beteiligt sind, charakterisiert ist.

E. Gruner (Clausthal)

Jellinek, H. H. G., **Der thermische Abbau von Polystyrol. I. Teil.** (J. Polymer. Sci. **3**, Nr. 6. 850, 1948).

Verschiedene Polystyrol-Fraktionen werden durch Erhitzen auf Temperaturen zwischen 248° und 340° im Vakuum abgebaut und die Reaktionsmechanismen durch Bestimmung der Zeitabnahme der Grenzviskositäten sowie der Verteilungskurven mehrerer abgebauter Proben untersucht. Auffallend ist vor allem, daß die Aktivierungsenergie unerwartet niedrig ist, daß der Abbau bei Erreichung bestimmter Kettenlängen aufhört oder sich stark verlangsamt, und daß erheblich höhere Mengen des Monomeren entstehen, als nach der „Zufalls"-Theorie zu erwarten war. Durch genauere Untersuchung wird eine Reihe an sich möglicher Ursachen für dieses Ergebnis ausgeschaltet und als vermutliche Ursache das Vorhandensein schwacher Stellen in den Polystyrolketten festgestellt.

Die schwachen Stellen in den Ketten beruhen wahrscheinlich auf dem Vorhandensein geringer Sauerstoffmengen in den Molekülen. Der Sauerstoff ist, wie ein Versuch zeigt, nicht im Polymeren gelöst, sondern chemisch gebunden. Möglicherweise bilden sich an einzelnen Stellen der Kette bei der Polymerisation über ein Peroxyd 1,2-Diole. An diesen Stellen setzt der Abbau unter Trennung der C—C = Bindung und intermediärer Entstehung je einer Aldehyd- und Alkohol-Endgruppe ein. Von den Spaltungsstellen ausgehend können dann in einer Art Kettenreaktion laufend Moleküle des Monomeren abgespalten werden.

Die Verhältnisse werden noch dadurch kompliziert, daß nebenher offenbar auch eine Inhibierung des Abbaus durch die Reaktionsprodukte stattfinden kann und daß beim Übergehen auf höhere Abbautemperaturen ein Teil der schwachen Punkte verschwindet, vielleicht durch Abspaltung von Wasser oder Wasserstoffperoxyd aus den oben erwähnten Diolgruppen.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Stein, R. S., S. Krimm u. A. v. Tobolsky, **Eine Untersuchung über den Zusammenhang zwischen der Struktur von Polymeren und den mechanischen Eigenschaften. Teil III: Eine thermodynamische und optische Untersuchung des Verhaltens von Polyäthylen, Polyvinylchlorid und Lactopren.** (Text. Res. J. 19, 8, 1949).

In einer vorausgehenden Arbeit war gezeigt worden, daß für Materialien, deren Elastizität hauptsächlich mit der Entropie zusammenhängt, der Ausdruck Spannung / (Doppelbrechung × Temperatur) unabhängig von der Vorgeschichte ist. Bei Polyäthylen ist dies nicht der Fall: die Doppelbrechung bleibt trotz Abklingens der Spannung konstant; Änderungen der inneren Energie sind hierfür verantwortlich zu machen. Es wird angenommen, daß das Abklingen der Spannung parallel geht der Aufhebung von Verzerrungen und Verbiegungen, während die Orientierung der Kristallite ungeändert bleibt. Ähnliche Untersuchungen am Polyvinylchlorid führen dazu ein (modifiziertes) Gummi-elastisches Verhalten bei genügend hohen Temperaturen anzunehmen, während die Eigenschaften bei tiefer Temperatur auf das Überhandnehmen des kristallinen Anteils zurückgeführt werden. Bei Lactopren gilt die obige Beziehung nicht bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes zweiter Art. Es wird eine Änderung der Länge und der Anisotropie des freibeweglichen Kettenabschnittes angenommen, ferner wird ein Beitrag der Verzerrung der Valenzen zur Doppelbrechung angenommen.

Sippel (Freiburg i. Br.)

King, G. und J. A. Medley, **Gleichstrom-Leitfähigkeit in gequollenen polaren Hochpolymeren I. Elektrolyse im System Keratin-Wasser.** (Colloid Sci. 4, 1, 1949).

Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die Leitfähigkeit wasserhaltigen Keratins auf Ionenwanderung beruht. Der elektrolytisch gebildete Wasserstoff entspricht, wenn man Störungen durch okkludierte Gase ausschaltet, ungefähr dem elektrochemischen Äquivalent des durchgegangenen Stroms.

Sippel (Freiburg i. Br.)

King, G und J. A. Medley, II. **Einfluß von Temperatur und von adsorbierten Salzen auf die Gleichstrom-Leitfähigkeit bei Systemen adsorbierender polarer Hochpolymerer.** (Colloid Sci. 4, 9, 1949).

Vgl. das vorstehende Ref. Die Untersuchungen des Teils I werden ausgedehnt auf Keratin, Nylon und Gelatine mit kleinen Mengen Wasser bzw. Ameisensäure als Adsorbat. Der Einfluß der Konzentration der Adsorbate, der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit, sowie der Einfluß von Salzzusätzen auf diesen Temperaturkoeffizienten wird untersucht; er ist bei Nylon besonders hoch und nimmt mit steigendem Salzzusatz zu. Es wird angenommen, daß die Leitfähigkeit auf Anwesenheit von Ionen beruht. Da die Leitfähigkeit von der Konzentration des Adsorbats (Wasser bzw. Ameisensäure) weit stärker abhängt als der Diffusionskoeffizient kann die Leitfähigkeitsänderung nicht allein auf eine Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit der Ionen zurückgeführt werden, sondern es muß angenommen werden, daß bei Erhöhung der Adsorbatkonzentration eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante erfolgt, wodurch der Zerfall der Elektrolyte in Ionen begünstigt wird, ähnlich wie bei Lösungen von Elektrolyten in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante. Es wird gezeigt, daß die Bjer-

rumsche Theorie der Ionendissoziation die Leitfähigkeitserscheinungen befriedigend erklärt.

Sippel (Freiburg i. Br.)

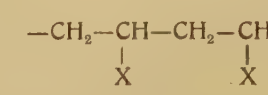
Alfrey T. jr. und Berdick, M., **Isolierung und Reinigung von Polyvinylazetat.** (J. Polymer. Sci. **3**, Nr. 6, 899, 1948).

Polyvinylazetat wird in voluminöser Form frei von Monomerem, Lösungsmittel und Katalysator erhalten, wenn man Toluol-Lösungen bestimmter Konzentration unter heftigem Rühren in viel Hexan tropfen läßt und das ausgefällte Produkt mit Hexan nachwäscht. Dieses Polymerisat läßt sich im Gegensatz zu anderen Produkten ohne Schwierigkeiten im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtskonstanz trocknen.

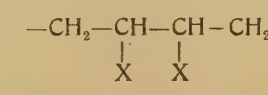
F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Flory, P. J. und Leutner, F. S., **Über das Vorkommen von „Kopf-an-Kopf" Anordnungen in den Struktureinheiten des Polyvinylalkohols.** (J. Polymer. Sci. **3**, Nr. 6, 880, 1948).

Im Polyvinylalkohol liegen die Struktureinheiten in der Regel in Form der „Kopf-an-Schwanz" Anordnung



vor, jedoch ist auch das Vorkommen von Stellen mit „Kopf-an-Kopf" Anordnung



möglich. Derartige Stellen konnten aber bisher noch nicht nachgewiesen werden.

Durch Behandlung des Polyvinylalkohols mit Verbindungen, welche die 1,2-Glykol-Gruppierung angreifen, gelingt es, die Ketten an diesen Stellen zu spalten; der Grad des Abbaus kann durch viskosimetrische Bestimmung der Molekulargewichte ermittelt werden. (Die Molekulargewichte der geprüften Polyvinylalkoholfraktionen wurden osmotisch bestimmt und durch eine empirisch ermittelte Gleichung mit den spezifischen Viskositäten verknüpft.)

Bei Zugabe von Perjodsäure oder Perjodaten zu wässrigen Lösungen von Polyvinylalkoholfraktionen fällt die spezifische (intrinsic) Viskosität innerhalb 10 Minuten erheblich auf einen dann konstant bleibenden Wert ab. Weitere Zugabe des Spaltungsmittels bewirkt keine wesentlichen Änderungen der Viskosität mehr. Bleitetraazetat wirkt langsamer und unvollständig, vermutlich wegen vorzeitiger Zersetzung dieses Mittels. Die Durchschnitts-Molekulargewichte der Abbauprodukte liegen zwischen 3700 und 6500. Die Zahl der vorhandenen „Kopf-an-Kopf" Anordnungen scheint umso höher zu liegen, je höher die Polymerisationstemperatur des zur Herstellung des Polyvinylalkohols benutzten Polyvinylazetats lag. Sie steigt von etwa 1,23 Molprozenten (Polymerisation bei 25°) bis auf etwa 1,95 Molprozente (Polymerisation bei 110°). Die für die anomale „Kopf-an-Kopf" Addition des Monomeren beim Kettenwachstum erforderliche Aktivierungsenergie ist 1250 Kalorien höher als die für die normale Addition erforderliche.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Trurnit, H. J., **Über das Haften von monomolekularen Filmen aliphatischer Substanzen an polierten Metalloberflächen.** (Angew. Chem. A. 59, 273, 1947).

Bei der Grenzschmierung u. a. Vorgängen benötigt man Substanzen, die Filme geeigneter Haftfestigkeit auf Metalloberflächen bilden. Diese grundlegende Frage vermag die reine Filmforschung in vielen Fällen besser als die üblichen, meist auf den Einzelfall zugeschnittenen Testmethoden zu beantworten.

Eine geeignete Kennzahl für die Haftfestigkeit läßt sich nach einer einfachen Methode gewinnen, indem in einen Filmtrog, der mit einem Barren als Schubgeber und einem geeigneten Schubmesser — hier einem zweckentsprechend umgebauten Tensiometer nach Le Comte du Nouy — ausrüstet ist, eine gereinigte Metallplatte gehängt wird.

Auf das Substrat wird die zu untersuchende Substanz gespreitet. Unter stufenweiser Erhöhung des Schubs wird die Platte solange eingetaucht und herausgehoben, bis der Film beim Wiedereintauchen gerade haftet. Dieser kritische Schub ist ein Maß für die Haftfestigkeit.

Für das auf diese Weise ermittelte Verhalten von oberflächenaktiven Substanzen werden drei Beispiele gegeben, die den Einfluß des pH-Wertes des Substrats und der chemischen Natur der Substanz widerspiegeln.

In ähnlicher Weise wird mit Stearinsäure als Standardsubstanz die Bildung von kondensierten monomolekularen Filmen und von Aufbaufilmen untersucht. Hierbei heben sich als ausgezeichnete Punkte heraus: der Schub, bei dem Gleichgewicht zwischen lösenden und haltenden Kräften besteht (P_0), und der Schub, bei dem gemäß Langmuir ein X-Film (Aufziehen der Schicht nur beim Austauchen) entsteht (P_x).

Bei Verwendung von Leitfähigkeitswasser als Substrat fallen P_0 und P_x zusammen.

Aus dem Flächenverhältnis

$$\frac{\text{transportierte Filmmenge } A_W \text{ (als Fläche gerechnet)}}{\text{getauchte Plattenfläche } A_P}$$

läßt sich ein Meßverfahren für die wirkliche Oberflächengröße einer Trägeroberfläche ableiten. Wenn man die bei jedem Auf- und Ab-Hub auf der Platte verbleibenden Filmreste addiert, findet man in dem vorliegenden Fall bei P_0 für die Flächensumme A_W den 2—3-fachen Wert A_P.

Der Mechanismus des Aufziehens wird dadurch gedeutet, daß zunächst die aktiven Zentren durch die aufziehenden Moleküle besetzt werden, und daß sich bei weiterer Erhöhung des Schubs unter Mitwirkung der Nebenvalenzkräfte weitere Moleküle bis zur monomolekularen Bedeckung anlagern, auf die dann die 2. Schicht aufzieht.

Peters (Hagen)

Kochendörfer, A., **Kinetische Theorie der Viskosität amorpher Stoffe.** (Z. Naturforschg. **3a**, 329, 1948).

Die Plastizität der Kristalle und die Viskosität amorpher Stoffe zeigen in ihrer äußeren Erscheinung kaum gemeinsame Züge. Bei Kristallen nimmt die Gleitgeschwindigkeit bis zur Fließgrenze nur kleine Werte an, dann aber bei geringer Erhöhung der Schubspannung τ_0 große Werte. Amorphe Stoffe besitzen keine Fließgrenze. Die Gleitgeschwindigkeit ist der Schubspannung proportional. Wesentlich ist der Unterschied beider

Stoffklassen in der Temperaturabhängigkeit der plastischen Eigenschaften. Jedoch geht die Fließfunktion der Kristalle bei kleinen Werten von τ_0 in eine lineare Funktion, also die Fließfunktion amorpher Stoffe, über.

Dies läßt vermuten, daß die kinetischen Elementarvorgänge beim kristallinen Gleiten und beim viskosen Fließen grundsätzlich übereinstimmen, daß also die Plastizität der beiden Stoffklassen eine gemeinsame kinetische Grundlage besitzt.

Hiervon ausgehend, wird auf der Grundlage der im einzelnen entwickelten Theorie der Plastizität der Kristalle eine Theorie der Viskosität der amorphen Stoffe abgeleitet. Eine Beziehung für $\log \eta$ wird erhalten, die außer der Temperatur und dem Schubmodul nur allgemeine Molekülkonstanten enthält. Am Beispiel eines Glases mit bekanntem Schubmodul wird gezeigt, daß die Viskosität und ihr Temperaturverlauf gut mit der Erfahrung übereinstimmen. Bei Metallschmelzen, deren Schubmodul unbekannt ist, erhält man unter Benutzung der Meßwerte der Aktivierungsenergie ebenfalls gute Übereinstimmung mit der Erfahrung. Diese rein kinetische Theorie wird den bisherigen Theorien mit einem phänomenologischen Zwischenglied kritisch gegenübergestellt.

Peters (Hagen)

Philippoff, W.-Menlo-Park, Kalifornien, **Zur Theorie der Viskosität der Kolloide. Die Beeinflussung der Viskositätszahl durch Lösungsmittel.** (Z. Naturforsch. **3b**, 151, 1948).

Wenn auch durch experimentelle Befunde der Beweis erbracht werden konnte, daß ein Einfluß des Lösungsmittels und der Temperatur bei niedrigmolekularen und kolloiden Lösungen besteht, so berücksichtigen die Theorien der Viskositätszahl diese Zusammenhänge vielfach nicht oder nicht hinreichend.

Daher werden die Theorie der Viskosität von Suspensionen starrer Elipsoide, welche in Anlehnung an die Vorstellungen von Staudinger entwickelt wurde, und die Theorie des statistischen Knäuels, die auf W. Kuhn zurückgeht, unter dem Gesichtspunkt der Beeinflussung der Viskositätszahl durch das Lösungsmittel und die Temperatur kritisch untersucht. Dabei wird festgestellt, daß die Theorie der starren Elipsoide keine Möglichkeit einer Deutung zuläßt. Dagegen vermag die Knäueltheorie, welche die Knäuelung der Fadenmoleküle durch den Faktor s_m = Anzahl der monomeren Reste im statistischen Fadenelement bestimmt, nach einigen zusätzlichen Annahmen diese Erscheinungen zu deuten. Diese Annahmen zeigen die noch unklaren Punkte der Viskositätstheorie.

Experimentelle Tatsachen werden zusammengestellt, für die die genannten Theorien keine Erklärung geben und die sich mit der vorgeschlagenen Beeinflussung von s_m durch Solvatation und Temperatur erklären lassen. Verf. weist auf experimentelle Unterlagen hin, nach denen die gemessene Temperaturabhängigkeit der Viskositätszahl, welche der theoretischen Behandlung entgangen ist, z. T. recht erheblich ist. Eine eingehende Untersuchung der Beeinflussung der Viskositätszahl durch Lösungsmittel und Temperatur, die bislang vielfach nur als Störung angesehen wurde, besitzt demnach große Bedeutung für das Verständnis des Zustandes der Hochmolekularen in Lösung.

Im Nachsatz wird darauf hingewiesen, daß von ausländischen Autoren z. T. sehr ähnliche Gedankengänge entwickelt wurden, die aber erst nach Abschluß der Arbeiten bekannt wurden.

Peters (Hagen)

IV. Methoden, Apparate, Analyse

Lucht, R. W. und C. C. de Witt, **Die Trennung von Kupfersilikat und Kieselsäure durch Flotation.** (Min. Engineering **1**, (1949) Mining Transaction, 49).

Chrysokoll ist eines der wenigen Minerale, die bisher nicht flotiert werden konnten. Auch heute noch ist die Chrysotil-Flotation nur mit künstlichen Mischungen durchführbar und versagt beim Erzgemisch. Die beiden bereits bestehenden Verfahren des US. Bureau of Mines sind noch nicht vollkommen, weil es hauptsächlich an einem geeigneten spezifischen Sammler fehlt. Als solche werden jetzt alkylsubstituierte basische Triphenylmethanfarbstoffe, z. B. Butyl-, Hexyl- oder Oktyl-Malachitgrün vorgeschlagen. Dabei färbt sich der Chrysokoll sehr rasch an, während die freie Kieselsäure den Farbstoff nur langsam aufnimmt. Aber auch diese Methode arbeitet nur mit synthetischen Gemischen einwandfrei. Ton und andere Kolloide stören die Trennung. Es besteht aber die Hoffnung, auf dieser Grundlage ein technisch brauchbares Verfahren zu schaffen.

E. Gruner (Clausthal)

Fritz, W., **Bemerkungen zum Auslaufbecher DIN 53211.** (Chem. Ing. Technik **21**, 103, 1949).

Bei Benutzung des Auslaufbechers bestimmt man gewöhnlich Auslaufzeiten als Kennzahlen des Prüfstoffes, ohne eine Umrechnung in absolute Einheiten der Zähigkeit vorzunehmen. Verf. zeigt durch Messungen an 11 Normalflüssigkeiten, deren absolute kinematische Zähigkeit gut bekannnt ist, daß der Auslaufbecher bei sorgfältig konstant gehaltener Temperatur ein für viele praktische Aufgaben befriedigendes Gerät zur Messung der Zähigkeit einer Newtonschen Flüssigkeit darstellt. Als Beziehung zwischen der Zähigkeit ν und der Auslaufzeit t innerhalb gewisser Grenzen wird angegeben: $\nu = 4{,}67\,t - \frac{570}{t}$. Die Auslaufzeit rechnet von dem Augenblick an, in dem die Verschlußplatte weggezogen wird, bis zum Abreißen des Flüssigkeitsfadens. Unterhalb einer Auslaufzeit von 15 sec (bisher Normblatt DIN 53211 : 10 sec) soll der Becher nicht mehr benutzt werden. Für Zeiten unterhalb 15 sec nimmt der Einfluß der Zähigkeit auf die Strömung merklich ab, die Trägheitskräfte überwiegen gegenüber den Reibungskräften.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Johnson, P. und E. M. Shooter-London, **Einige im Gebrauch der Tiselius-Elektrophorese-Apparatur bei 20° zu beobachtende Faktoren.** (J. Colloid Sci. **3**, 539, 1948).

Aus mancherlei Gründen, z. B. der Löslichkeit, ist es ratsam, die Elektrophorese gewisser Eiweißstoffe nicht bei der sonst üblichen Temperatur von $\leq 4°$, sondern bei 20° vorzunehmen. Dabei ergeben sich Veränderungen in der zulässigen Feldstärke, der Wanderungsgeschwindigkeit, der Viskosität, der Teilchenbeweglichkeit und der Diffusionsgeschwindigkeit. Jedoch war der Wirkungsgrad bei der Elektrophorese bekannter Mischungen von Eiweißstoffen bei 4° und bei 20° derselbe.

E. Gruner (Clausthal)

Earle, M. D. und J. A. Minkin, The Franklin Institute, Philadelphia, Pennsylvania, **Eine neue Methode zur Herstellung von Schnitten synthetischer Fasern mittels Ultramikrotom für Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop.** (Text. Res. J. **19**, 36, 1949).

Auf die Fasern wird zunächst ein Goldüberzug aufgedampft; dann in niedrig schmelzendes Paraffin gebacht, mit flüssigem Stickstoff gekühlt und mit einem Spezialmikrotom mit 25000 Touren geschnitten, mittels Ultrarotlampe getrocknet und in üblicherweise mit dem Elektronenmikroskop untersucht, u. U. zur Entfernung der Paraffinschicht mit n-Oktan nachbehandelt.

Sippel (Freiburg i. Br.)

Lieneweg, F., **Ein vollelektrischer Polarograph.** (Chem.-Ing.-Technik **21**, 100, 1949).

Der Verf. beschreibt ein bei der Firma Siemens & Halske AG. entwickeltes Gerät, welches unmittelbar die Stromspannungskurven unter Benutzung eines gewöhnlichen Tintenschreibers und eines hochempfindlichen lichtelektrischen Verstärkers in Saugschaltung aufzeichnet. Von zwei Synchromotoren treibt einer den Tintenschreiber, der andere das Spannungspotentiometer an, während die Kupplung zwischen dem Schreibvorschub und der Potentiometerstellung auf rein elektrischem Wege vorgenommen wird. Da das Instrument als einfach in der Bedienung und als betriebs- und erschütterungssicher bezeichnet wird, erscheint es auch für Industriebetriebe bei der Durchführung von Serienanalysen brauchbar.

G. Haase (Frankfurt a. M.)

Schneider, G.-Tübingen, **Eine neue Methode der Serumeiweiß-Reihenbestimmung an kleinen Laboratoriumstieren (Maus, Ratte) mittels der Nephelometrie.** (Z. physiol. Chem. **283**, 112, 1948).

Die vorgeschlagene Methode stützt sich auf die von Plötner (Biochem. Z. **286**, 128, 135, 279, 1936) und Schmitz und Wulkow (Biochem. Z. **245**, 408, 413, 1932) beschriebenen Verfahren. Das Gesamteiweiß wird in einer Serumverdünnung 1:2500 durch Zusatz der zur Totalfällung benötigten Menge gesättigter neutraler Ammonsulfatlösung und das Serumglobulin durch Halbsättigung mit Ammonsulfat bei einer Serumverdünnung 1:1000 nephelometrisch mit dem Stufenphotometer (mit Nephelometeransatz) bestimmt. Zur Durchführung der Globulin- und Gesamteiweißanalysen genügt das Serum aus 0,15 bis 0,2 ccm Blut, das aus der kupierten Schwanzvene unter Vakuum entnommen und zur Abscheidung des Fibrins und der Formelemente 12 bis 24 Std. im Kühlschrank unter Toluol aufbewahrt wird. Das so gewonnene Serum wird sofort mit physiol. NaCl-Lösung 100-fach verdünnt und 1 ccm dieser Verdünnung zur Globulinbestimmung mit 4 ccm physiol. NaCl-Lösung versetzt. Nach Ablesung des Ausgangstrübwertes wird mit 5 ccm gesättigter Ammonsulfatlösung vermischt und nach 30 Min. der Trübwert der Globulinfällung bestimmt. In einem 2. Reagensglas wird der Leerwert von 4,8 ccm gesätt. Ammonsulfatlösung bestimmt und die Nephelometerablesung der Gesamteiweißfällung in demselben Röhrchen nach Zusatz von 0,2 ccm der Serumverdünnung 1:100 und 30 Min. langem Stehen vorgenommen. Die nach Abzug der Leerwerte erhaltenen Nephelometerwerte der Globulin- und Gesamteiweißfällungen lassen sich mit Hilfe von Eichkurven direkt in Eiweiß-g %-Werte überführen.

Das Bestimmungsverfahren gibt bei einer Fehlerbreite von nur 5 % für das Serum gesunder Mäuse gut reproduzierbare Eiweiß- und Globulinwerte. Bei rasch aufeinanderfolgenden Blutentnahmen sinken beide Werte deutlich ab. Das Defizit an Eiweiß wird jedoch vom Organismus innerhalb von 4—6 Tagen wieder ausgeglichen. glichen. Schultze (Marburg)

Puffe, E.-Clausthal, **Graphische Darstellung und Auswertung von Siebenanalysen auf Grund der Rosin-Rammler-Gleichung.** (Z. Erzbergbau u. Metallhüttenwesen **1**, 97, 1948).

Ein wichtiges Hilfsmittel zur Betriebskontrolle in Aufbereitungen ist die Siebanalyse mit genormten Siebsätzen, wofür man in Deutschland Prüfsiebe nach DIN 1171, im Ausland meist die Tyler-Siebreihe verwendet. Die Darstellung erfolgt in Tabellenform oder auch graphisch in Gestalt der Kornverteilungskurve (Gewichtsanteil der Siebfraktion in Abhängigkeit von der Korngröße), der Durchgangs- bzw. der Rückstandkurve (Durchgang bzw. Rückstand als Funktion der Korngröße). Man verwendet hierzu lineare, einfach oder besser doppelt logarithmische Koordinatennetze, wodurch man eine Streckung der Kurven bis zur Geraden erreicht.

Geht man von der nach Rosin-Rammler für die Rückstandslinie geltenden Gleichung

$$P = 100 \cdot e^{-\left(\frac{d}{d'}\right)^n}$$

aus mit P = Gesamtrückstand auf dem Sieb mit der Öffnung d, d' und n = Konstanten

und logarithmiert 2x, so erhält man mit

$$\log \log 100/P = n\,(\log d - \log d') + \log \log e$$
$$y = n\,x + m$$

die Gleichung einer Geraden, für deren Darstellung ein geeignetes Koordinatennetz entwickelt wurde.

Die Konstanten d' und n lassen sich nun in einfacher Weise ermitteln. d' als „Korngrößenkennziffer" ist die Abszisse des Schnittpunktes der Rückstandslinie mit der 36,79%-Koordinate und gibt ein Maß für die Feinheit des Siebgutes. Je kleiner sie ist, umso feineres Gut liegt vor. n als „Gleichmäßigkeitskoeffizient" ist die Neigung der Rückstandslinie und wird durch Parallelverschiebung der Rückstandslinie durch einen Angelpunkt A ermittelt. Der Schnittpunkt mit einer besonderen n-Skala ergibt dann den Wert n. Je größer n ist, desto einheitlicher ist das Gut in der Korngröße.

Dieses Verfahren eignet sich allgemein zur Untersuchung von polydispersen Gütern, die somit durch die zwei Größen n und d' gekennzeichnet werden. Zur Festlegung der als Gerade angenommenen Rückstandslinie kommt man hierbei schon mit 2 Sieben statt eines Siebsatzes aus. Bei der Untersuchung immer des gleichen Gutes in der täglichen Betriebskontrolle genügt u. U. schon ein einziges Sieb, da n als konstant angenommen werden kann. Einige Beispiele zeigen die Anwendungsmöglichkeiten. Peters (Hagen)

Cann, J. R., **Elektrophoretische Analyse von Ovalbumin.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 907, 1949).

Longsworth, Cannan und MacInnes (J. Amer. chem. Soc. **62**, 2580, 1940), hatten bereits die Beobachtung gemacht, daß sich krist. Ovalbumin durch Elektrophorese in 3 Komponenten verschiedener Beweglichkeit aufteilen läßt. Dieser Befund hängt, wie vom Verfasser für nach der Methode von Sørensen und Høyrup (C. R.

Trav. lab. Carlsberg **12**, 12, 1916) gewonnene Eialbuminkristallisate nachgewiesen wird, von der Proteinkonzentration und der Ionenstärke bei der Elektrophorese ab. Bei gleicher Eiweißkonzentration von 0,74%, p_H 6,7, verschiebt sich die scheinbare Verteilung der Komponenten in Abhängigkeit von der Ionenstärke in folgender Weise:

Ionenstärke	A_1-Komp. ($\mu \cdot 10^{-5}$)	A_2-Komp. ($\mu \cdot 10^{-5}$)	A_3-Komp. ($\mu \cdot 10^{-5}$)
0,05	78,6% (−7,08)	15,2% (−5,93)	6,2% (−5,2)
0,1	77,9% (−6,24)	17,6% (−5,37)	4,5% (−4,8)
0,2	nur eine Komponente mit asymmetrischem Diagramm		

Der völlige Rückgang des Auflösungsvermögens bei einer Ionenstärke von 0,3 wird sowohl bei Phosphat- wie bei Azetatpuffer von p_H 6,7—6,8 beobachtet.

Wie am Beispiel der A_1-Komponente gezeigt wird, läßt sich die „wahre" elektrophoretische Verteilung durch Extrapolation der scheinbaren Verteilung auf die Proteinkonzentration 0 bei konstanter Ionenstärke ermitteln. Die bei einer Ionenstärke von 0,1 mit (2% bis 0,5%) abfallenden Eiweißkonzentrationen erhaltenen experimentellen Abweichungskurven der scheinbaren von der „wahren" elektrophoretischen Verteilung stimmen mit den nach den Gleichungen von Dole (J. Amer. chem. Soc. **67**, 1119, 1945), errechneten theoretischen Kurven gut überein. Schultze (Marburg)

V. Kosmische Physik, Mineralogie

Brill, R., C. Hermann und Cl. Peters-Darmstadt, **Röntgenographische Fourieranalyse von Magnesiumoxyd.** (Z. anorg. Chem. **257**, 151, 1948).

Da man in der Reihe der Oxyde Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3 und Cl_2O_7 Hinweise auf einen starken Anteil der homöopolaren Bindung bei Al_2O_3 und SiO_2 hat, ist eine Untersuchung der Bindungsverhältnisse im MgO von Bedeutung, die zeigen kann, wie weit sich auch dort schon ein homöopolarer Bindungsanteil bemerkbar macht. Die Elektronendichte nimmt auf der Verbindungslinie O-Mg im Minimum bis auf etwa 0,6 El./A^2 ab, der entsprechende Wert bei NaCl ist 0,23 El./A^2. Das ist besonders auffallend, weil die mittlere Elektronenzahl von NaCl höher ist als die von MgO. Die Temperaturschwingung der Ionen kann mit Sicherheit als Ursache ausgeschieden werden. Aus der stärkeren Verschmierung der Elektronen über das ganze Gitter im MgO, die sich bei einer dreidimensionalen Fouriersynthese zeigt, folgt vielmehr, daß hier bereits ein Übergang von der rein heteropolaren zur homöopolaren Bindung vorliegt. Ein Teil der vom Mg bereit gestellten Elektronen wird zur Aufladung des Sauerstoffs, ein anderer Teil für die Atombindung verbraucht. Für einen homöopolaren Bindungsanteil beim MgO lassen sich noch einige andere Argumente anführen. Haase (Frankfurt a. M.)
Diamant usw. E. Gruner (Clausthal)

Myers, J. F., E. H. Crabtree und S. R. Zimmerly, **Mineralaufbereitung (Minerals Beneficiation)... zeigt Ausrichtung nach Stabmühlen, Wiedereinführung von Flotationszellen, Schweremittel-Trennung und Flüssigmachung (fluidization).** (Min. Engineering **1**, (1949), Mining Transaction. 66).

Ein industrieller Rückblick auf die Fortschritte des Jahres 1948 in Nord- und Südamerika, der sich auf die Behandlung mineralischer Rohstoffe erstreckt: Grob- und Feinmahlung in Stab- und Kugelmühlen, Konzentrierungsverfahren, Flotation, Hydrometallurgie, Cyanidlaugung usw.
E. Gruner (Clausthal)

Messel, M. J., **Neue Richtlinien im Asbestbergbau und in der Mahlpraxis.** (Min. Engineering **1**, (1949), Mining Transactions, 52).

In einem Überblick über die Entwicklung der wichtigeren Verfahren und Methoden im Asbestbergbau wird auf den Mahlprozeß näher eingegangen, der in einem Walzen des Asbestgesteins, Trocknen des gewalzten Asbestes, dem eigentlichen Mahlen, der Feinwalzung und Faserung und dem Sieben und Sortieren besteht. Auf die Asbestmühlen, deren Arbeitsweise auf einem komplizierten System von Luftwirbeln, die durch Ventilatoren erzeugt werden, beruht, wird kurz eingegangen. Der Staub wird meist in Beuteln aufgefangen, und nur in einem Werke mittels eines Cotrell-Systems zurückgehalten. Im übrigen scheint in dieser Hinsicht noch viel experimentiert zu werden. E. Gruner (Clausthal)

Walker, G. B. und C. F. Allen, **Aufbereitung industriell nutzbarer Mineralien durch Schweremittel-Trennung.** (Min. Engineering **1**, (1949); Mining Transactions, 17).

Die technische Schweremittel-Separation entspricht dem bekannten Laboratoriumsverfahren, bei dem die Trennung zweier fester Stoffe verschiedenen spezifischen Gewichtes durch eine entsprechend gewählte (organische) Flüssigkeit von mittlerem spezifischen Gewicht bewirkt wird, so, daß die leichtere Substanz schwimmt, die schwerere absinkt. Die hohen Verluste und beträchtlichen Kosten organischer Flüssigkeiten führten in der Technik zur Verwendung von stabilisierten Suspensionen als Schweremittel, z. B. Bleiglanz in Wasser. Gewisse Schwierigkeiten bei der Verwendung von Bleiglanz bzw. bei der Reinigung der Suspension waren der Anlaß, die Bleiglanz-Suspension durch eisenhaltige Suspensionen zu ersetzen, die den Vorteil leichterer Reinigung (durch Magnetscheidung) haben, und die auch leicht aus dem Separationsprodukt zu entfernen ist, dessen Verunreinigung durch die Suspension unvermeidlich ist. Es werden eine Reihe von Anwendungsbeispielen und Einzelheiten der technischen Durchführung gegeben. Das Verfahren hat einen weiten Anwendungsbereich und erstreckt sich auf Erze und nichtmetallische mineralische Rohstoffe, z. B. die Aufbereitung von Magnesit, Flußspat, Kohle,

VI. Biochemie und Medizin

Seifriz, W. und H. L. Pollack-Philadelphia, **Biologische Stimulation und Depression in kolloidchemischer Betrachtung.** (J. Colloid. Sci. **4**, 19, 1949).

Während seiner normalen Tätigkeit erleidet das Protoplasma einen erheblichen Wechsel seines Flüssigkeitsgrades, besonders unter pathologischen Bedingungen. Stimulation durch Xanthine und Opiate erhöhen den Flüssigkeitsgrad der lebenden Substanz. Steigerung der Tätigkeit steht deshalb in Beziehung zu Aufteilung oder Lockerung des Proteins im Plasma. Dagegen wirken sich Depression oder Anaesthesie durch gewisse Drogen in einer Verminderung des Flüssigkeitsgrades (Gelatinieren) aus, sind also gleichbedeutend mit

einer Teilchenaggregation oder Verdichtung. Übermäßiger Wechsel des Flüssigkeitsgrades verursacht den Tod.

E. Gruner (Clausthal)

Klotz, I. M. und J. M. Urquhart, **Die Bindung organischer Ionen durch Proteine. Wirkung der Temperatur.** (J. Amer. chem. Soc. **71**, 847, 1949).

Die bisherigen Untersuchungen mit Plasmaproteinen haben weder für Sulfonamide (Davis, J. clin. Invest. **22**, 753, 1943), für Na-Dodecylsulfat (Putnam u. Neurath, J. biol. Chemistry **159**, 195, 1945) noch für Na-caprylat (Boyer, Ballon u. Luck, (J. biol. Chemistry **167**, 497, 1947) eine Änderung des Bindungsgrades bei Erhöhung der Temperatur ergeben. Im Gegensatz hierzu finden die Autoren zwar geringe aber deutliche Unterschiede im Bindungsvermögen des monovalenten Methylorange-Anions und des divalenten Azosulfathiazol-Anions durch Rinderserumalbumin bei 0° und 25°. Bei der Durchführung der Versuche wird von 0,2%igen Albuminlösungen in Phosphatpuffer p_H 6,83, Ionenstärke 0,132 (bei Methylorange) oder Azetatpuffer p_H 5,0, Ionenstärke 0,1 (bei Azosulfothiazol) ausgegangen und die Änderung der optischen Dichte nach 18stündiger Einwirkung steigender Farbstoffkonzentrationen spektrophotometrisch gemessen. Für die Bildung primärer Anion-Protein-Komplexe werden die nachstehenden thermodynamischen Veränderungen bei 0° und 25° errechnet: Methylorange: $\Delta F_0^0 = -6049$ cal/Mol, $\Delta F^0_{25} = -6411$ cal/Mol, $\Delta H = -2100$ cal/Mol, $\Delta S^0 = 14{,}5$ cal/Mol Grad; Azosulfathiazol: $\Delta F_0^0 = -6725$ cal/Mol, $\Delta F^0_{25} = -7151$ cal/Mol, $\Delta H^0 = -2000$ cal/Mol, $\Delta S^0 = 17{,}1$ cal/Mol Grad.

Die gefundene beträchtliche positive Entropie und die geringe Enthalpie der Bindung wird verständlich, wenn man die in Freiheit gesetzten Wassermoleküle in Rechnung stellt, die durch das Verschwinden freier Ionen bei der Bildung der Anion-Protein-Komplexe aus ihrem festen Bindungszustand an die Albuminmoleküle herausgelöst werden.

Schultze (Marburg)

Rajewsky, B. und H. Schwan-Frankfurt a. M., **Die Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit des Blutes bei ultrahohen Frequenzen.** (Naturwiss. **35**, 315, 1949).

Messungen der beiden Größen ergeben, daß beide in dem Meßbereich von 185 bis 36,5 cm wellenlängenabhängig sind; während die Leitfähigkeitsveränderung mit abnehmender Wellenlänge bereits von beginnender polarer Dispersion herrührt, beruht die der DEK noch auf inhomogener Natur der Blutsuspension. Die DEK des Innern roter Blutzellen ist ebenso wie ihre Leitfähigkeit geringer als beim Serum (Einfluß des Stroma?). H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schümmelfeder, N., **Die Fluorochromierung tierischer Zellen mit Acridinorange.** (Naturwiss. **35**, 346, 1949).

Nachprüfung der Vitalprobe Struggers an Pflanzenzellen mit dem Farbstoff (Umschlag von Grün- nach Rotfluoreszenz beim Absterben) ergibt für zahlreiche tierische Zellen Bestätigung; nur Bindegewebs- und Endothelzellen wie die von Carcinomen zeigen Abweichungen. Immer tritt mit dem Absterben erhöhte Farbstoffspeicherung auf, wenn auch die Konzentrationsänderung im Cytoplasma nicht immer in dem den Umschlag gewährleistenden Bereich liegt. Bei Gebrauch isotonischer gepufferter Farbstofflösungen verschiedener CH kann der IEP der Zelleiweiße ermittelt werden. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Rosahn, P.-New Britain, **Die Möglichkeiten der Anwendung radioaktiver Substanzen bei Untersuchungen über Syphilis.** (Amer. J. Syph. etc. **32**, H. 2, 307—316, 1948).

Nachdem es gelang, die Adsorption radioaktiven Phosphors durch die Zystenwand der Larven von Trichinella spiralis festzustellen, die Verteilung von Verbindungen, die radioaktives Antimon und Arsen enthalten, in den Geweben von Hunden bei Infektion mit Dirofilaria immitis und bei Hamstern nach Gaben von Brechweinstein mit Antimonisotopen nach Infektion mit Schistosoma Mansoni in den Geweben und in den Erregern nachzuweisen, hat diese Technik weitere Anwendung in der Medizin gefunden. In Mikroorganismen wie Escherichia coli, Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis, Eberthella typhi und in Pneumococcen gelang der Nachweis radioaktiver Substanzen, die den Nährböden zugesetzt wurden, durch Messung der Strahlung im lebenden Gewebe.

Es werden die Möglichkeiten der Erforschung noch ungeklärter Probleme des Infektionsweges der Spirochaeta pallida, der Vermehrung und der Invasion in den Organismus mit Hilfe von Radioelementen erörtert. Da sich bei der Verwendung von Phosphorisotopen Schwierigkeiten ergeben haben, da Phosphor zu sehr im Organismus verbreitet ist und somit eine ständige Verdünnung des radioaktiven durch stabilen Phosphor erfolgt, werden Isotope anderer Elemente für die Syphilisforschung empfohlen. So könnte man Penicillin mit radioaktivem Kohlenstoff, Marpharsen und Neoasphenamin mit As-Isotopen prüfen. — Die Tatsache, daß man bisher keine pathogenen Spirochaetenkulturen hat züchten können, erschwert die Untersuchungen. Vielleicht gibt die Anwendung der neuen Technik, Zusatz von Isotopen zu Nährböden, über den Stoffwechsel und die Lebensweise des Erregers Aufschluß.

Gößwald (Marburg)

Beloff, A. und Ch. B. Anfinsen, **Die Produkte der Proteolyse einiger gereinigter Proteine.** (J. biol. Chemistry **176**, 863, 1948).

Die Verwendung reiner Substrate und reiner Fermente hat bereits in einigen Vorveröffentlichungen (Tiselius und Eriksson-Quensel, Haugaard und Roberts, Winnick) zu neuartigen Erkenntnissen über die Natur proteolytischer Vorgänge geführt. Durch die Arbeit der Autoren findet die moderne Auffassung, daß die Eiweißspaltung durch Proteinasen einem „Alles-oder-Nichts"-Gesetz unterworfen ist, bei der nur einheitlich zusammengesetzte Peptidbausteine entstehen, eine gut fundierte Stütze. Es wird gezeigt, daß bei der Verdauung kristallisierten Serumalbumins durch krystallisiertes Trypsin oder kristallisiertes Pepsin die Zahl der Aminosäurereste im Peptidmolekül unabhängig von der Versuchsdauer nahezu konstant ist. Bei kristallisiertem Eialbumin ist das Verhältnis des gesamten peptidgebundenen Aminostickstoffs zum Endgruppen-Aminostickstoff im peptischen Verdauungsprodukt doppelt so groß wie bei Serumalbumin. Bei den Albuminen und bei menschlichem γ-Globulin wurden keine nennenswerten Mengen freier

Aminosäure im Verlaufe der Trypsineinwirkung gebildet. Auch die peptische Proteolyse bewirkt bei den Albuminen die Freilegung nur ganz geringfügiger Mengen von Aminosäure, bei reinem Fibrin ist dagegen schon nach 30 Minuten Pepsinwirkung eine hohe Konzentration freier Aminosäuren feststellbar. Die Verdauungsprodukte sind dieselben, unabhängig davon, ob sie bei ihrer Entstehung durch Dialyse (teilweise) entfernt wurden oder im Reaktionsgemisch verblieben.
Schulze (Marburg)

Jager, B. V., E. L. Smith, M. Nickerson O. M. Brown, **Immunologische und elektrophoretische Studien über menschliche γ-Globuline** (J. biol. Chemistry **176**, 1117, 1948.)

Die nach einem noch nicht veröffentlichten Verfahren von Oncley und Mitarbeitern unter Verwendung von Äthylalkohol aus Menschenplasma hergestellten γ-Globulin-Fraktionen werden sehr gründlich auf Einheitlichkeit bei der Elektrophorese geprüft. Der I. P. der Fraktion II-1,2 liegt bei 7,3, der der Fraktion II-3 bei 6,85. Beide Präparate lassen, insbesondere im sauren Gebiet, Anzeichen elektrischer Unhomogenität erkennen. In der Ultrazentrifuge verhalten sie sich völlig uneinheitlich. Nur 75% ihrer Bestandteile bestehen aus der Komponente $s_{20} = 6{,}5—7{,}0$, der Rest sedimentiert im Bereich von etwa 9 bis 17 Svedberg. Umso auffallender ist die völlige immunologische Homogenität der beiden γ-Globuline. Mit Hilfe der quantitativen Präzipitationsmethode wird nämlich nachgewiesen, daß bei Immunisierung von Kaninchen mit kleinen Dosen ein bezüglich seines Eindungsvermögens als einheitlich aufzufassendes Antikörperprotein gebildet wird, das sich auch bei gekreuzten Reaktionen als identisch erweist. Bei der Einwirkung des humanen γ-Globulin-Antikörpers auf 15 verschiedene menschliche Normalseren werden stark schwankende Mengen γ-Globulin praezipitiert. Die gefundene Streubreite des serologisch bestimmbaren normalen γ-Globulingehaltes beträgt 1,02 bis 2,29 g je 100 ccm Serum und stimmt mit der von Kendall (J. clin. Invest. **16**, 921, 1937) gefundenen genau überein. Da die immunologisch erfaßbaren γ-Globulinmengen nicht unerheblich höher liegen als die elektrophoretisch bestimmbaren, zwischen 0,3 und 1,25 g % schwankenden Gesamtmengen normaler γ_1- und γ_2-Mengen, müssen noch nicht identifizierte Komponenten des menschlichen Normalserums in beträchtlicher Menge mit dem γ-Globulin-Antikörper in Reaktion treten können. Das reine Serumalbumin beteiligt sich nicht bei der Immunreaktion. Es bleibt also nur die Annahme, daß ein Teil der α- oder β-Globuline vom γ-Globulinantikörper gebunden wird. Schultze (Marburg)

Bogen, H. J., **Die Bedeutung der spezifischen Permeabilitätsreihen für Fragen der Plasma- und Entwicklungsphysiologie.** (Biol. Zbl. **62**, 511, 1942).

Nach kritischer Untersuchung der Permeabilitätsreihen sind diese vor allem ein Ausdruck physikochemischer und physiologischer Merkmale des Cytoplasmas, weniger aber spezifischer Struktur und genetisch-entwicklungsphysiologischen Verhaltens. Als Resultante zahlreicher Einzelfaktoren stellt jede Permeabilitätsreihe einen Einzelfall dar, und selbst der Vergleich mehrerer Reihen kann nur zu ungesicherten allgemeinen Schlüssen führen. Trotz Eingehens so vieler Faktoren des Zellgeschehens in das Permeabilitätsverhalten sieht Verf. in der Permeabilitätsforschung dennoch eines der wichtigsten Mittel zur Analyse der submikroskopischen Morphologie der Plasmagrenze und der Physiologie des Stoffaustausches; bei der dazu nötigen Trennung der Einzelfaktoren reicht der Vergleich auch mehrerer Permeabilitätsreihen allerdings nicht aus. Entwicklungsphysiologisch sind die Permeabilitätsreihen sehr feine Hinweise auf Zustandsänderungen lange vor faßbaren morphologischen Unterschieden, ohne daß dafür Gewähr gegeben wäre, daß alle Zustandsänderungen sich so äußern müssen. Bemerkenswert ist auch die Untersuchung der eine Permeationskonstante bestimmenden Faktoren, wobei die Ultrafiltertheorie in dem Diffusionswiderstand der plasmatischen Grenzschicht zwar eine Vielheit teilweise verschieden gerichteter Faktoren umfaßt, aber von einer einzigen meßbaren Größe (dem Molekular- bzw. Ionenvolumen) abhängt, während bei der Lipoid- und Lipoidfiltertheorie die Permeabilitätsreihen unter Mitwirkung nicht meßbarer Faktoren, so bei letzterer unter Zusammenwirken der Variation des Anteils von Poren- und Lipoidpermeabilität, der chemischen Zusammensetzung der Lipoide, der Anordnung der lipoiden Phasen und ihres Zustandes, zustandekommen. Pfeiffer (Bremen)

Bowen W. I., **Bemerkungen zur Herstellung und zum Eisengehalt des Myoglobins.** (J. biol. Chemistry **175**, 747, 194.).

Es wird ein vereinfachtes Verfahren zur Herstellung von Myoglobin aus Pferdeherzen beschrieben. Als Mittelwert wird bei 8 verschiedenen Präparaten ein Eisengehalt von 0,323 % gefunden, unter dessen Zugrundelegung sich ein Molekulargewicht von 17300 ergibt, das mit den Ergebnissen der Sedimentations- und Diffusionsmessungen gut übereinstimmt.
Schultze (Marburg)

Deutsch, H. F. und J. C. Nickol, **Biophysikalische Studien über Blutplasmaproteine. X. Fraktionierungsversuche von Normal- und Immunpferdeserum.** (J. biol. Chemistry **176**, 797, 1948).

Mit Hilfe fraktionierter Alkoholfällung bei niederer Temperatur und definiertem p_H lassen sich aus Hyperimmunplasmen die Antikörper gegen Diphtherie-Tetanus- und Gasoedemtoxoide in einer vorwiegend aus γ-Globulinen bestehenden Eiweißfraktion anreichern. Im Falle des Diphtherieantitoxins gelingt eine Aufteilung in γ_1-Globulin (I. P.: 5,6, s_{20} (H_2O): 7,2) und γ_2-Globulin (I. P.: 7,0, s_{20} (H_2O): 6,9), die beide auch im normalen Pferdeserum, allerdings in stark schwankenden Mengen, vorkommen. Beide γ-Globuline enthalten Antitoxin, die wasserlöslichen γ_1-Globuline scheinen jedoch die größere Aktivität zu besitzen. Die antikörperreichste γ_1-Fraktion enthält 10,4 % spezifisch präzipitierbares Antitoxineiweiß. Im Verlaufe der Immunisierung nimmt zunächst das schneller spezifisch flockende γ_2-Globulin, später das γ_1-Globulin zu. Die β-Globuline erweisen sich im Gegensatz zu früheren Ergebnissen anderer Autoren als praktisch antitoxinfrei.

Die Verteilung der Antikörper, die durch Immunisierung mit Keuchhustenvakzine beim Pferd hervorgerufen werden, unterscheidet sich von der typischer Antitoxine indem vorwiegend β-Globuline und die γ_2-Fraktion als spezifische Agglutinine wirksam sind.
Schultze (Marburg)

Bergstermann, H., **Untersuchungen über die Grenzflächenaktivität von Phenolderivaten und einigen cyklischen Stickstoffbasen an der Grenzfläche zwischen Wasser und lipoiden Lösungsmitteln.** (Biochem. Z. 319, 54, 1948).

Stalagmometrische Messungen der Grenzflächenaktivität von Phenol, Anilin, Pyridin und ihren Substitutionsprodukten an der Grenzfläche von Wasser und organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Petroläther und Chloroform lassen eine gewisse Parallelität zwischen der Grenzflächenspannungserniedrigung und der Oberflächenspannungserniedrigung erkennen, solange man dem Vergleich die Konzentrationen der oberflächen- bzw. grenzflächenspannungserniedrigenden Substanzen zugrunde legt. Geht man von der Konzentration in der lipoiden Phase aus, so wird die Grenzflächenaktivität nicht durch hydrophobe Substituierung gesteigert, sondern es findet umgekehrt eine Grenzflächenspannungserhöhung durch hydrophile Substituierung statt, denn von der Lipoidphase aus gesehen werden hydrophile Gruppen von der Wasserphase adsorbiert. Man muß also bei einem Vergleich verschiedener Körper die Grenzflächenaktivität in der Wasserphase von der Grenzflächenaktivität in der Lipoidphase unterscheiden, wodurch die Ableitung gesetzmäßiger Auswirkungen auf die Gesamtphase erschwert wird. In bezug auf das Gesamtsystem läßt sich nur die allgemeine Feststellung machen, daß Substanzen von ausgesprochen polarem Aufbau (Seifen) die Grenzflächenaktivität erhöhen.

Bei biologischen Modellen, die durch eine niedrige Grenzflächenspannung charakterisiert sind, kann eine weitere Erniedrigung nur durch Substanzen erzielt werden, deren Grenzflächenspannung gegen Wasser geringer ist als gegen die Lipoidphase. Da Narkotika wie das Chloroform an der Grenzfläche Lipoidlösungsmittel-Wasser nicht grenzflächenaktiv sind, können sie auch unter biologischen Verhältnissen keinen grenzflächenspannungserniedrigenden Einfluß ausüben. Infolge ihrer dehydratisierenden Wirkung auf Eiweißkolloide müßte man eher eine Erhöhung der Grenzflächenspannung erwarten. Es erscheint überhaupt nicht zweckmäßig, die Wirkungsweise der Narkotika durch eine einseitige Beeinflussung der Lipoidphase oder der Grenzflächenspannung erklären zu wollen. Vielmehr ist eine Komplexwirkung anzunehmen, bei der es zu Störungen des physiologischen Gleichgewichts der Gewebskolloide, vorwiegend im lipoidreichen Nervensystem kommt, durch die auch fermentchemische wie kolloidchemische Vorgänge in Mitleidenschaft gezogen werden.

Schultze (Marburg)

Chinard, F. P.-New York, **Einwirkung quarternärer Ammoniumverbindungen auf Proteine; eine einfache Methode zur schnellen Bestimmung von Harneiweiß mit Alkylmethylbenzylammoniumverbindungen.** (J. biol. Chemistry. 176, 1439, 1948).

Eine sehr einfache Methode der Eiweißbestimmung im Harn beruht darauf, Proben des Harns mit einer 0,1%igen Lösung von Aerosal M (Myristinamidopropyldimethylbenzylammoniumchlorid) oder ähnlich zusammengesetzten Invertseifen bei pH 13 zu titrieren. Der Endpunkt der Titration wird durch das Auftreten einer geringen aber schließlich beständigen Trübung angezeigt. Die Aufstellung einer Eichkurve unter Verwendung von Serumalbumin ist erforderlich. Vergleichsprüfungen mit der Kjeldahl- oder Biuretmethode geben eine Standardabweichung von ± 3,7 bzw. ± 4,8%.

Schultze (Marburg)

Chinard, F. P.-New York, **Verwendung der Hypobromitredaktion zur Bestimmung von Ammoniak- und Harnstoff-N in Urinen mit hohem Eiweißgehalt; die Reaktion des alkalischen Hypobromits mit Proteinen.** (J. Biol. Chemistry. 176, 1449, 1948).

Am Beispiel des menschlichen Serumalbumins, des γ-Globulins vom Rind, Edestins und der Gelatine wird gezeigt, daß aus Proteinen bei Einwirkung von Natriumhypobromit Stickstoff abgeschieden wird. Obgleich in der Hauptsache Guanidingruppen des Arginins für die N-Abspaltung in Frage kommen, entspricht der gasvolumetrisch bestimmte N-Anteil nur 64—93% des jeweils in den untersuchten Eiweißkörpern vorhandenen Argininggehalts. Es reagieren also offenbar nur die freien Argininggruppen. Auf Grund dieser Ergebnisse ist es verständlich, daß die Anwesenheit größerer Mengen Eiweiß im Urin die gasvolumetrische Analyse des Harnstoffs mit Hilfe von Hypobromit verfälschen kann.

Schultze (Marburg)

Stora C., I. Brigando, O. Schwartzkopf und H. Genin, **Wirkung von „Yperit" auf Eiweißkörper.** (Bull Soc. chim. France 1948, 3—4, 334.

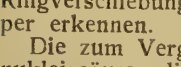
Die Autoren zeigen an Hand zahlreicher Beispiele, daß der Kampfstoff „Yperit" ($\beta\beta'$-Dichlordiäthylsulfid) von Eiweißkörpern chemisch gebunden wird. Bei Verwendung von Casein, Oxyhämoglobin, Ovalbumin, Serumalbumin und Serumglobulin entstehen je nach Versuchsbedingung größere oder kleinere Niederschlagsmengen, wenn „Yperit" in 33 bis 50%iger alkoholischer Lösung tropfenweise unter Rühren zu den wässrigen, mit Phosphatpuffer auf neutrale Reaktion eingestellten Eiweißlösungen zugefügt wird. Bei gleichzeitiger Abstumpfung der jeweils in Freiheit gesetzten HCl werden die ausgefällten Eiweißmengen im allgemeinen geringer. Die in Lösung verbliebenen Anteile werden mit Aceton ausgefällt und alle erhaltenen Niederschläge durch gründliches Auswaschen mit absolutem Alkohol und Äther von etwa anhaftenden „Yperit"-tröpfchen befreit. In manchen Fällen erfolgt der Zusatz des „Yperits" auch bei etwas erhöhter Temperatur. Bei Verwendung von Gliadin, das in 70-%igem Alkohol gelöst mit Yperit versetzt wird, bleibt das Reaktionsgemisch völlig klar, und die Isolierung eines unlöslichen Analysenpräparates gelingt nur nach Zusatz von viel absolutem Alkohol und einiger Tropfen HCl.

Die erhaltenen Trockenprodukte werden auf S-, Cl- und N-Gehalt geprüft, in manchen Fällen wird auch C und H bestimmt. Alle Analysenergebnisse bezeugen eine merkliche Zunahme an gebundenem S und Cl. Da das Verhältnis an zusätzlich gebundenem Cl/S in der Höhe von 1 liegt, ist eine Bindung des „Yperits" in der Form einer offenen Kette vom Typ $R\text{-}(CH_2)_2\text{-}S\text{-}(CH_2)\text{-}Cl$ anzunehmen, durch die auch die beobachtete HCl-abspaltung erklärt wird. Ein ebenfalls feststellbarer Schwund von 50—80% an freien NH_2-Gruppen weist ferner darauf hin, daß diese Gruppen in erster Linie bei der Umsetzung mit „Yperit" beteiligt sind. Es bestehen aber auch Anzeichen für eine Reaktion mit freien OH-Gruppen. Schließlich wird ein gewisser Zusammenhang zwischen der Bindungsfähigkeit der untersuchten Eiweiß-

körper gegenüber „Yperit"-Schwefel und ihrem Lysingehalt aufgedeckt, sodaß vermutlich in erster Linie die Hexonbasen substituiert werden.

Die nachgewiesene chemische Bindung des „Yperits" an Eiweiß wird auch durch Röntgenanalysen bestätigt. Die aufgenommenen Debye-Scherrer-Diagramme lassen deutliche Banden- und Ringverschiebungen der behandelten Proteinkörper erkennen.

Die zum Vergleich ebenfalls untersuchte Hefenukleinsäure, die in 10%iger NaCl-Lösung der Einwirkung einer 20%igen alkoholischen „Yperit"-lösung ausgesetzt wird, verhält sich insofern verschieden von den zuvor erwähnten Eiweißkörpern, als sie ein durch essigsauren Alkohol ausgefälltes Reaktionsprodukt liefert, das 1. leicht in dest. Wasser löslich ist und 2. zwar über 5% S, aber fast kein Cl enthält. Demnach könnte als Bindungstyp des „Yperits" an Hefenukleinsäure die Form $R\text{-}(CH)_2\text{-}S\text{-}(CH_2)_2\text{-}R'$ oder die Ringform



in Frage kommen.

Schultze (Marburg)

Marx, R. und H. Bayerle-München, **Von der Antithrombokinaseaktivität des Blutes.** (Biochem. Z. **319**, 9, 1948).

Es wird ein Verfahren beschrieben, durch das die Hemmwirkung des Serums gegenüber Gewebsthrombokinase abgeschätzt werden kann. Es beruht darauf, daß man das zu untersuchende Serum nach einstündigem Erwärmen auf 54° mit konservierter Menschenhirnthrombokinase 20 oder 30 Min. inkubiert und die Verlängerung der Gerinnungszeit eines Test-$MgSO_4$-Plasmas (+ optimaler Ca-Menge) bestimmt, die durch Vorbehandlung der Kinase mit Serum ausgelöst wird. Der inaktivierende Einfluß des Serums kann durch vorübergehende Einwirkung von Alkali auf das Kinase- Serumgemisch aufgehoben werden. Die Antikinaseaktivität des Kaninchenserums steigt bei wiederholter Blutentnahme an, sie erfährt aber eine Verminderung nach intravenöser Injektion menschlicher Gewebsthrombokinase.

Schultze (Marburg)

Bayerle, H. und R. Marx-München, **Über Cumarinderivate als Antithrombotika.** (Biochem. Z. **319**, 18, 1948).

Das im verdorbenen Heu von Melilotis alba von Link u. Mitarb. (I. biol. Chemistry. **138**, 71, 1941) aufgefundene, von R. Anschütz bereits viel früher (Liebigs Ann. Chem. **367**, 212, 1909) synthetisierte Dicumarin blockiert bei Säugetieren in vivo die Prothrombildung und bewirkt hierdurch sekundär eine relative Antithrombin- und Antiprothrombinvermehrung des nur noch schwach gerinnbaren Blutes. Die Blutzellen und das Gesamteiweiß werden durch Dicumarin nicht beeinflußt; der Fibrinogengehalt ist mitunter geringgradig vermindert, nicht aber der Antithrombin- und Antikinasespiegel. In manchen Fällen ist die Thrombinabbauereaktion nach Lenggenhager verstärkt. Nach dem Abklingen der Dicumarinwirkung wird stets eine mäßige, vorübergehende Hyperprothrombinämie beobachtet. Nach hohen Dosen treten Leberschäden auf. Eine Immunität oder Unempfindlichkeit kann aber selbst nach monatelanger Verabreichung nicht festgestellt werden. Die Dicumarinwirkung läßt sich durch Vitamin K, Sangostop oder Clauden nicht, durch Azetylcholin nur in sehr geringem Umfang rückgängig machen. Blut- und Plasmatransfusionen gewährleisten dagegen eine sichere Ausschaltung. Andere Derivate des Dicumarins wirken nur schwach, meist aber überhaupt nicht hemmend auf die Prothrombinbildung. Aus den hauptsächlich an Kaninchen durchgeführten Tierversuchen geht schließlich hervor, daß das Dicumarin weder in der Leber noch im Harn angereichert wird.

Schultze (Marburg)

Marx, R. und H. Bayerle-München, **Das Blutgeringungssystem beim experimentellen Skorbut II.** (Biochem. Z. **319**, 47, 1948).

Der experimentelle Skorbut führt zu einer Hypokoagulämie, die auf eine Verminderung des Prothrombins zurückgeführt wird und durch eine teilweise erhebliche Vermehrung des Fibrinogengehalts nicht kompensiert werden kann. Diese Verschiebung von Plasmabestandteilen vermag die Endothelschäden der durch Skorbut hervorgerufenen Diathese nicht vollständig zu erklären, denn die Schwankungen der Gerinnungsfaktoren laufen nicht parallel mit den beobachteten skorbutischen Hämorrhagien.

Schultze (Marburg)

Baud, Ch.-A.-Lyon, **Die submikroskopische Struktur von Achsenzylindern untersucht mittels dichroitischer Silberimprägnation.** (Acta Anat. **4**, 44, 1947).

Baud, Ch.-A.-Lyon, **Der Dichroisums neurofibrillärer Metallimprägnationen und seine Bedeutung.** (Bull. Hist. appl. **25**, 14, 1948).

Baud, Ch.-A.-Lyon, **Doppelbrechung und Dichroismus von Axonen und Nervenendigungen nach Silberimprägnation.** (Compt. Rend. Assoc. Anat. Strasbourg **1948**, S. 22.)

Die Silbermethode A. Webers (Bull. Hist. appl. **24**, 49, 1947) ergibt nach leichter Modifizierung an Axonen einen deutlichen Dichroismus, nach welchem in den Axonen die Mizellen und intermizellaren Strecken parallel zur Faserachse orientiert sind. Der stärkere Dichroismus der efferenten Fasern vor den afferenten wird mit der dichteren Struktur ersterer erklärt. Auch die Proteinschichten der Markscheide sind leicht dichroitisch.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Baud, Ch.-A.-Lyon, **Mikroskopische und submikroskopische Struktur der Membran von Pflasterepithelzellen.** (C. R. Acad. Sc. Paris **225**, 590, 1947).

Unter Berücksichtigung fremder Untersuchungen mit Spierer-Linse, dem Phasenkontrastmikroskop usw. wird durch polarisationsoptische und diphroitische eigene Beobachtungen für Pflasterepithelzellen des Menschen eine geschichtete Textur mit einem Verlauf der Mizellen parallel zur Oberfläche, aber in unbestimmter Richtung innerhalb dieser Außenschicht abgeleitet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Baud, Ch.-A.-Lyon, **Über eine den Kern umgebende Lipoidschicht bei Histiocyten und ihre submikroskopische Struktur.** (C. R. Acad. Sc. Paris **224**, 1122, 1947.)

An der genannten Schicht der Histiocyten (Meerschweinchen, Kaninchen) sind die Lipoidproben mit positivem Ergebnis angestellt und polarisationsmikroskopische Beobachtungen vorgenommen worden. Nach dem Charakter der Doppel-

brechung (positiv zum Kernradius) und den chemischen Proben sind die Leptonen senkrecht zur Kernoberfläche orientiert.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Griffin A.C., W.N. Nye, L. Noda und I. M. Luck-California, **Gewebsproteine und Karzinogenese. 1. Die Wirkung karzinogener Azofarbstoffe auf Leberproteine.** (I. biol. Chemistry. **176,** 1225, 1948).
Der in NaCl-extrakten normal ernährter Rattenlebern bestimmte Gehalt an Desoxyd-ribonukleoprotein beträgt 266 mg %. Nach 8wöchentlicher Beifütterung von 0,06% des karzinogenen Azofarbstoffs m'-Methyl-p-dimethylaminobenzol steigt er auf 506 mg% an und erreicht im Lebertumor eine Höhe von 756 mg%. Der Gehalt der Leber an Riboflavin nimmt nach Verabreichung des Azofarbstoffs ab. Während das Leberglobulin eine beträchtliche Zunahme aufweist, verbleiben Albumin und Ribonukleoprotein der Rattenleber auch nach längerer Verfütterung des Karzinogens im normalen Konzentrationsbereich. Das nur sehr schwach karzinogen-wirksame Azobenzol ruft keine Veränderung in der Zusammensetzung der Leberproteine hervor. Schultze (Marburg)

Krishnaswamy, K.G. und A.Sreenivasan-Bombay, **Trennung und Bestimmung von Amylose- und Amylopektinfraktionen der Stärke.** (I. biol. Chemistry. **176,** 1253, 1948).
Die Jodreaktion der Amylose fällt sehr viel intensiver aus als die des Amylopektins. Hierauf wird ein kolorimetrisches Verfahren aufgebaut, das die Bestimmung der Amylose in Gegenwart von Amylopektin durch Farbvergleich mit Mischungen der beiden Komponenten in bekannten Verhältnissen ermöglicht. Mit Hilfe dieses Nachweisverfahrens wird gezeigt, daß die Extraktion von Pflanzenstärke mit Wasser von 60° Amylosefraktionen von höherem Reinheitsgrad ergibt als die Extraktion mit Butylalkohol oder thymolgesättigtem Wasser. Schultze (Marburg)

Chambers, R.-New York, **Mit der Erhaltung pro'oplasmatischer Strukturen verträgliche Elektrolytlösungen.** (Biol. Sympos. **10,** 91, 1943).
Aus den vielen Befunden, die sich auf die Zellmembran, das Plasmainnere (Kern, Vakuole, Makrosomen, Mitochondiern, Mikrosomen) und Injektionsversuche mit dest. Wasser, Ringer-, Chloridlösungen von Na, K, Ca und Salzgemischen beziehen, seien nur die wichtigeren Ergebnisse hervorgehoben. Das Plasmainnere hat eine kontinuierliche wässrige Phase; antagonistische Wirkung der Salze ist wesentlich für ihre Verträglichkeit durch die hier zu unterscheidenden drei wesentlichen Bestandteile der Zelle. Der äußere Mantel von Pflanzenzellen besteht hauptsächlich aus salzartigen Bindungen mit Kohlehydraten, der von tierischen ebenso mit Protein; die antagonistische Wirkung der ein- gegen die zweiwertigen Kationen erklärt sich aus ihrem Einfluß auf Erweichen oder Verkleben des (übrigens für das Leben der Zelle unwichtigen) Mantels. Die eigentliche Plasmamembran verlangt balanzierte Na-K-Lösungen (Na/K = 30 bis 50). Das Innenplasma (nur bei Physarum geprüft) hat ein Na/K-Verhältnis unter 1 und scheint einer optimalen Ca-Konzentration in der Mischung zu bedürfen (nur Chloride geprüft). Angenommen wird, daß die erforderlichen Konzentrationsverhältnisse auch nach den Anionen ebenso wie die Zusammensetzung des reinen Lösungsmittels nach den Objekten wechseln. Pfeiffer (Bremen).

Chambers, R. und M. Black-New York, **Elektrolyte und Kernstruktur der Zellen der Zwiebelknollenepidermis.** (Amer. J. Bot. **28,** 364, 1941).
Plasmolyse mit neutralen Zuckerlösungen ergibt im allgemeinen keine Beeinflussung der granulierten, hirnrindenähnlichen Kernstruktur. An strukturlosen Kernen werden unterschieden: grasige von hoher Lichtbrechung im Vergleich zum umgebenden Plasma (selten nach Plasmolyse), Schattenkerne großer Durchsichtigkeit an deplasmolysierten Zellen nach vorheriger Plasmolysewirkung von H^+ (p_H 4,5 — 5,0), Cs^+ Rb^+ (0,006 mol), K^+ (0,012 mol), Ca^{++} (0,36 mol) oder von NaOH oder NH_4OH (p_H 8,8 — 9,0); ungeeignet gefunden: NH_4Cl, $NH_4CH_3C_2$, NaCl und LiCl. Die Giftwirkung der Salze ergab die Reihe: CsCl, RbCl > KCl > NH_4Cl > NaCl > $NaCH_3CO_2$ > $CaCl_2$, LiCl. Im Anhang mitgeteilte Versuche mit Blattzellen von Tradescantia ergeben mit neutralen Zuckerlösungen reversiblen Strukturverlust, in Versuchslösungen von pH 4,5—5,0 Schattenkerne. Pfeiffer (Bremen)

Hahn, F. und G. A. Kausche-Heidelberg, **Über die Bedeutung des Arginins für die chemische Struktur des Tabakmosaikvirusproteins.** (Biochem. Z. **319,** 155, 1948).
Die Verfasser machen die Beobachtung, daß die biologische Desaminierung durch arginasehaltige Pyocyaneusstämme nur bei einem mit 5% NaOH vorbehandelten und nicht bei unversehrtem TM-Virus eintritt. Da durch NaOH die Bindung der Nukleinsäure an ein Spaltprotein gelöst wird, wird die Vermutung ausgesprochen, daß die Nukleinsäure im genuinen Virus an die Guanidingruppen des Arginins (salzartig) gebunden ist. Der enzymatische Argininabbau wird mit Hilfe der Sakaguchi-Reaktion quantitativ verfolgt.
Schultze (Marburg)

May, I.-Diessen, **Zur Frage der Pseudohämoglobine.** (Biochem. Z. **319,** 222, 1948).
Es wird nachgewiesen, daß nach erfolgter Kohlenoxydvergiftung der zeitliche Verlauf der Dissoziation des Kohlenoxydhämoglobins mit dem Rückgang der Eisenabspaltung durch 0,4proz. HCl zusammen fällt. Die sich hierbei abspielenden chemischen Vorgänge sind noch nicht geklärt. Möglicherweise wird die aus CO-Hämoglobin durch HCl abgespaltene Häm-Verbindung schneller zu Hämin (mit nicht abspaltbarem dreiwertigen Eisen) oxydiert als das aus Hämoglobin entstehende Häm. Auf Grund der Versuchsergebnisse erscheint das Vorkommen von Pseudohämoglobinen mit besonders großer CO-Affinität oder besonders schwer abspaltbarem Eisen als zweifelhaft. (Vgl. Barkan, Klin. Wschr. **1937,** 1265.)
Schultze (Marburg)

Lang, O.-Celle, **Über die Zusammensetzung des Sericins.** (Biochem. Z. **319,** 283, 1948).
Das beim Entleimen der Seide mit heißem Wasser anfallende Sericin, das 20—30% des Gewichtes der Kokonhülle ausmacht, besteht aus einer bei p_H 3,6—4,1 unlöslichen Fraktion B und einer leichter löslichen, nur mit Alkohol fällbaren Fraktion A. Beide Sericintypen unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich des physikalischen Verhaltens, sondern auch durch den chemischen Aufbau: Sericin A: 16,2% N, 5,7% Asche, kein

Tryptophan, kein Prolin, 1% Histidin, etwa 46% Oxyaminosäuren. Sericin B: 17,5% N, 1,8% Asche, 1% Tryptophan, 3% Prolin, kein Histidin, etwa 42% Oxyaminosäuren. Außerdem ist Sericin A ärmer an Arginin und Tyrosin als die B-Komponente. Die analytischen Befunde veranlassen den Autor, die von anderer Seite (Rutherford Chem. Zbl. **1941**, I, 144) erwogene teilweise Umwandlung von Sericin B in Sericin A während des Auskochprozesses abzulehnen.

Schultze (Marburg)

Sullivan, W. D.-New York, **Die Wirkung von Cholesterin auf das Wachstum an Colpidium campylum.** (Trans. Amer. Microsc. Soc. **67**, 262, 1949).

Das Infusor erreicht maximales Wachstum in dem Reagens 1—2 Tg. später als in reinem Proteose-Peptonmedium, dann aber ein höheres Maximum. (Die stimulzierende Wirkung von Cholesterin dürfte der von karzinogenen oder von Mitosegiften ähneln und mit einer Permeablitätssteigerung der Oberfläche einhergehen.)

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Packard, Ch. E.-Ashland, **Die Wirkungen gewisser Chemikalien auf den Großkern von Spirostomum teres.** (Trans. Amer. Microsc. Soc. **67**, 275, 1949).

Mancherlei osmotisch bedingte Formänderungen des Kerns dieser Ziliate durch verschiedene Konzentrationen von Safranin und andern Vitalfarbstoffen oder mit Strontiumsulfat werden registriert, wobei Schädigungen, die eine Einstellung der Zilienbewegung hervorrufen, stets vermieden werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ely, J. O., und M. H. Ross, **Nucleinsäuregehalt in Ratteneingeweiden nach Röntgenbestrahlung.** (Cancer Res. **8**, 285, 1948.)

Die Behandlung ruft in den Lieberkühn-Krypten eine Abnahme des Gehaltes an UV absorbierenden Stoffen hervor; die Reduktion erstreckt sich auf Desoxyribose- und Ribose-Nucleinsäure, wie auf den Gehalt an anorganischer Asche.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Baud, Ch.-A.-Lyon, **Die Technik zur Untersuchung submikroskopischer Strukturen I—IV.** (Bull. Soc. Linn. Lyon **16**, 216, 1947; **17**, 35, 53 und 200, 1948).

In orientierendem Überblick werden behandelt Ultraviolettdichroismus [vgl. auch an Nervenfasern: H. Luthy, Helv. Physiol. Acta 4 (C), 50, 1946] und Polarisation der Fluoreszenzstrahlung [vgl. H. Ziegenspeck, Kolloid-Z. **106**, 62 (1944)], Ultramikroskopie, Färbungsdichroismus und die messende Polarisationsmikroskopie.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie

Fischer, H., **Zusammenhänge zwischen Entstehungsbedingungen und Form elektrolytisch gewachsener Metallkristalle I.** (Z. Metallkunde, **39**, 161—170, 1948).

Zur Erklärung der erhöhten Variabilität und wesentlich größeren Dicke der Wachstumsschicht bei elektrolytisch gewachsenen Kristallen gegenüber den aus Schmelzen und Dämpfen entstandenen wird eine Modellvorstellung für die Entstehung dieser Wachstumschichten entwickelt. Das Wachsen eines Kristalls erfolgt periodisch in zwei Richtungen, zunächst senkrecht zur Oberfläche der sich ausbildenden Wachstumsschicht durch Ausbreiten und übereinanderlagern atomarer Schichten, bis Verarmung an Kationen in der Umgebung der Oberfläche sowie Adsorption von Inhibitoren eintritt. Alsdann erfolgt bis zur Reaktivierung ein Wachstum an den Kantenflächen dieser Schicht. Nach Reaktivierung durch Konzentrationsausgleich baut sich auf dieser ersten Stufe in gleicher Weise die nächste Wachstumsschicht auf usw. Die aus dieser Vorstellung resultierende Erhöhung der Schichtdicke bei Stromstärkeerhöhung wird durch Erfahrung bestätigt. Auch die Anlagerungsenergie ist von Einfluß auf die Gestaltung der Wachstumsschicht. Aus Versuchsergebnissen von Kohlschütter und Torricelli über elektrolytische Abscheidung von kubischen Silberkristallen wird die Abmessung einer Wachstumsschicht und die lokale Stromdichte der Kantenflächen berechnet. Danach ist es wahrscheinlich, daß die reaktivierbare Fläche nie vollständig passiviert ist.

Trautvetter (Troisdorf)

Siebel, G., **Oberflächenschutzverfahren für Magnesium-Legierungen.** (Metalloberfläche **1**, 213, 1947).

Man kann Mg-Legierungen durch geeignete Schmelz- und Gießverfahren und durch Zusätze vor allem von Mangan korrosionsfester zu machen oder sie auf chemischem oder elektrochemischem Wege oberflächlich veredeln.

1. Chemische Oberflächenschutzverfahren.

Das Bichromat. Salpetersäure-Verfahren (B-S-Verf.) arbeitet mit einer Beizflüssigkeit aus 15 kg Alkalibichromat in 100 l 20%iger Salpetersäure bei Raumtemperatur und einer Beizdauer von 15—40 Sekunden. Den Nachteil eines starken Abtrags (20 μ) vermeidet die Bichromat-Alaun(B-A)-Beize mit 5 kg Alkali-Bichromat- und 1 kg Chromalaun pro 100 l.

Das Bichromat-Salpetersäure-Alaun-(BSA')Beizverfahren arbeitet bei Raumtemperatur mit einer Beize aus 5 kg Bichromat, 1 kg Alaun in 100 l 0,7%iger Salpetersäure. Bei hoher Anforderung an die Maßhaltigkeit sind anwendbar das BA-Schnellbeizverfahren bei 60—70° C, das BA-Kalttauchverfahren (entsprechend dem BA-Verfahren) bei Raumtemperatur und 10—15 Min. Beizdauer und das Bichromat-Magnesium (BM-)Heißtauchverfahren.

Für Elektronenspritzguß wird die BS-Spritzgußbeize mit 15 kg Bichromat in 100 l 10%iger Salpetersäure mit 0,4 l konz. Schwefelsäure angewandt.

2. Elektrochemische erzeugte Deckschichten

Betriebsreife haben das Elomag-Verfahren der Fa. Langbein u. Pfannhauser, das Flussalverfahren der IG Bitterfeld und das Seomag-Verfahren der Fa. Siemens u. Halske erreicht, von denen das Flussal-Verfahren näher beschrieben wird. Die besten Erfolge erzielte man mit einem Fluorid-Phosphatgemisch. Die Behandlung erfolgt mit Gleich- oder mit Wechselstrom. Das Flussalverfahren liefert festhaftende Schutzschichten aus Oxyd und Fluorid. Da die anodischen Schichten noch porös sind, bedürfen sie einer Nachbehandlung mit Lacken, Ölen, Fetten, Paraffin o. a.

Peters (Hagen)

Meyer, F.O.W., **Oberflächenschutz von Metallen durch Zinndiffusion.** (Metalloberfläche 1, 185, 1947).

Die seit langem bekannte Tauchverzinnung im Zinnschmelzbad hat sich in vielen Fällen bewährt, wenn sie auch Mängel aufweist. Man erhält bei Blechen und Drähten Schichtdicken von 4—8 μ, bei Gußstücken von 40—80 μ. Die galvanischen Verfahren mit Schichtdicken von 2—3 μ haben auch Schwierigkeiten, da das Zinn sich gern schwammig und kristallin abscheidet.

Ein neues Verfahren, das auf einem Platzwechsel gemäß $Me + SnCl_2 = MeCl_2 + Sn$ beruht, vereinigt die Vorteile der beiden Verfahren in sich und vermeidet deren Nachteile.

Bei diesem Verfahren, das für Kupfer, Messing und Eisen anwendbar ist, wird das Werkstück in eine Salzschmelze mit 1—2% Zinn bei 350—450° C eingetaucht. Beim Messing werden hierbei die Zinkatome gegen Zinn ausgetauscht. Bei längerem Belassen bildet sich eine korrosionsfeste Randzone aus, die nach 15 Min. eine Dicke von ca. 50 μ erreicht hat. Die Volumausweitung ist hierbei mit 2 μ gering.

In Stahl verläuft die Zinndiffusion schneller. Nach einer Eintauchzeit von 15—60 Sek. bildet sich eine Schicht von 4 μ mit 1,5 μ Volumausweitung.

Die Korrosionsbeständigkeit solcher Zinn-Diffusionsschichten ist groß. Peters (Hagen)

Meyer, F.O.W., **Oberflächenschutz von Zink und Zinklegierungen.** (Metalloberfläche 1, 220, 1947).

Zink als verhältnismäßig unedles Metall verdankt seine Beständigkeit einer dünnen, aus basischen Karbonat bestehenden Deckschicht, die sich an der Luft und vor allem bei Gegenwart von Feuchtigkeit bildet. Da dieser Schutz nicht in allen Fällen ausreicht, wird die Schicht chemisch durch Tauchbehandlung oder elektrochemisch durch anodische Oxydation verstärkt. Man behandelt bei den Tauchverfahren ähnlich mit Beizlösungen wie beim Magnesium. Z. B. verwendet man eine 20%-ige Bichromatlösung mit 5—6 ccm/L Schwefelsäure und erhält je nach Dauer der Einwirkung Deckschichten verschiedener Qualität und Farbtönung. Die Zinkabtragung beträgt ca 4μ bei 20° C und 15 Sek. Beizdauer. Ein derartiger Schutz ist unzureichend gegen mechanischen Verschleiß, aber sehr beständig gegen Korrosion. Am besten bewähren sich Schutzschichten durch elektrolytische Oxydation unter Verwendung z. B. vorwiegend von Alkalichromat oder Stannaten, Oxalaten, Permanganaten, Ferrocyaniden und verdünnten Laugen. Die Güte wird durch Konzentration, Stromdichte, Temperatur beeinflußt, ohne aber die Qualität der Eloxalschichten auf Aluminium zu erreichen.

Bei der Behandlung in 2 %iger Natronlauge bei 2 V und 5 A/dm² erhält man dunkelgefärbte Schichten, deren Eigenschaften in der Mitte zwischen denen der durch Tauchen und durch anodische Oxydation in vorwiegend Alkalichromat enthaltenden Schichten stehen.

Peters (Hagen)

Raub, E.-Schwäbisch Gmünd, **Eigenschaften und Zustand galvanisch abgeschiedener Metalle mit höherem Gehalt an nichtmetallischen Fremdstoffen.** (Z. Metallk. 39, 33, 1948).

An elektrolytisch abgeschiedenem Silber und Kupfer wird der Einfluß des Einbaues mitabgeschiedener Verbindungen (Zitronen-, Wein-, Asparaginsäure und ihrer Salze, Glykokoll, Metaphosphorsäure) auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Metalle untersucht und aufgeklärt durch Messung der Lösungsgeschwindigkeit in Säuren, Potentialänderung, Dichte, spez. Widerstand, Vickershärte, der Abnahme der beiden letzteren bei Wärmebehandlung sowie durch mikroskopische Gefügeuntersuchung und röntgenographische Strukturanalyse. Die Ergebnisse geben Aufschluß über Zusammenhang zwischen Fremdstoffeinschluß und physikal. Eigenschaften des Metalls. Demnach ist als Einlagerungsort für die Fremdstoffe nicht das Gitter anzusehen sondern z. Tl. die Grenzflächen der Wachstumslamellen und z. Tl. auch die Kristallite selbst, welche durch den in hochdisperser kolloider Form dünner Häutchen abgeschiedenen Fremdstoff in kleinste, mikroskopisch nicht mehr erkennbare Kristallbezirke unterteilt werden, die aber noch deutliche und je nach Fremdstoffgehalt verbreiterte Debye-Scherrer-Interferenzen aufweisen. Der bei Fremdstoffeinbau bis über zwei Zehnerpotenzen anwachsende spez. Widerstand, der in Wachstumsrichtung der Kristallite ebenso groß gefunden wird wie senkrecht dazu, findet auf diese Weise seine Erklärung. Der durch die letztere Art des Fremdstoffeinbaues hervorgerufene Zwangszustand der Gitters erklärt die hohe Härte in Analogie mit dem Zustand gehärteter Legierungen, wie er nach Ausscheidung aus übersättigten Mischkristallen beim Aushärten vorliegt.

Trautvetter (Troisdorf)

Wüstfeld, A., **Die Phosphatierung als topochemische Reaktion.** (Arch. Metallk. 3, 43, 1949).

Nach W. Machu (Korros. u. Metallschutz 17, 157, 1941), ist die Phosphatierung eine topochemische Reaktion, bei der die Bildung des Phosphatüberzuges nur an den Lokalkathoden der Metalloberfläche vor sich geht, während an den Lokalanoden überhaupt keine Abscheidung des Phosphates erfolgt, sondern nur Auflösung des Eisens. Beschleuniger wirken in der Weise, daß sie ebenso wie eine kathodische Polarisation das Verhältnis der kathodischen zu den anodischen Bezirken auf der Eisenoberfläche vergrößern. Die Eigenschaften der Phosphatschichten sind nicht von vornherein vorhanden, sondern sind von der Art der Reaktion und von der Vorbehandlung des Eisens abhängig, so z. B. Feinkörnigkeit, Oberflächenausbildung, Farbe, Adsorptionsvermögen, Plastizität der Phosphatschicht und Filmbildung des Lackes auf ihr. E. Gruner (Clausthal)

Weiner, R., **Die Elektroplattierung nichtrostender Stähle.** (Arch. Metallk. 3, 38, 1949).

Da die nichtrostenden Stähle an sich schon korrosionsfest sind, kommen als galvanische Überzüge nur die Edelmetalle in Frage. Hauptanwendungsgebiet sind die Starkversilberung von Eßbestecken, zu denen vorwiegend chromärmere Stähle verwendet werden, und die dünne Vergoldung von Füllhalterfedern. Hierbei hat z. B. eine Anlage von mäßiger Größe eine Tagesleistung von 300 Bestecken mit einem monatlichen Durchsatz von ca. 1000 kg Silber. Bei der Vergoldung von Schreibfedern werden etwa 0,0003 gr Gold pro Feder aufgebracht. Die Schwierigkeiten, die hierbei bestehen, liegen vor allem darin, daß die nichtrostenden Stähle im passiven Zustande vorliegen, und daß auf passiven Metalloberflächen keine festhaltenden Plattierungen erzielbar sind. Die Aufhebung der Passivität kann durch die rein chemische Wirkung starker Säuren, eventuell mit Zusätzen, erfolgen, aber auch unter gleichzeitiger Zuhilfenahme des elektrischen Stromes, wobei man sofort für die Anbringung einer dünnen Zwischenschicht (Fe, Ni, Cu, Au) sorgen muß, weil

sonst wieder Passivierung eintritt. Je gleichmäßiger die Zwischenschicht ist, desto besser wird die Haftfestigkeit des endgültigen galvanischen Überzuges sein. Verfahren, die ohne Anwendung von Zwischenschichten arbeiten, erzeugen keine gleichmäßig haftenden Überzüge. Selbst wenn dies anfänglich der Fall sein sollte, so tritt bei zwischenschichtlosen Galvanisierungen mit der Zeit Ablösung des Überzuges ein. — Es werden eine Reihe von Verfahren beschrieben.

E. Gruner (Clausthal)

Silbereisen, H., **Ausdehnungsmessungen zur Erfassung der Sintervorgänge an metallischen Sinterwerkstoffen.** (Arch. Metallk. **2**, 305, 1948).

Dilatometermessungen durch Aufnahme der Ausdehnungskurve in Abhängigkeit von der Temperatur geben oftmals über das Verhalten kristalliner Körper wertvolle Aufschlüsse, z. B. über Modifikationsänderungen. Da die Sinterkörper sich aus kleinen kompakten Körnern aufbauen und daher beim Erhitzen gleichen oder ähnlichen Gesetzen gehorchen wie die regulinischen Körper, und beim Sintern außerdem irreversible Volumänderungen auftreten, weist die temperaturabhängige Ausdehnungskurve eine dem betreffenden Werkstoff eigene Charakteristik auf. Die durch die Porosität hervorgerufene Schrumpfung und die zur Verfestigung beitragenden Kristallisationsvorgänge im Verlauf der Sinterung überlagern der Ausdehnungskurve Anomalien, die mit dem Sintervorgang in direktem Zusammenhang stehen.

Durch Messungen an Eisen, Kupfer und Aluminium konnte dies bestätigt werden. Am Beispiel des DPG-Eisens werden die mit einem Dilatometer nach Bollenrath der Fa. Leitz, Wetzlar, durchgeführten Ausdehnungsmessungen näher beschrieben und ihre Brauchbarkeit aufgezeigt. Die aufgenommene Kurve läßt erkennen, daß der sinternde Körper zwei Gebiete, das Adhäsionsgebiet und das Kristallisationsgebiet durchläuft, und daß sich dabei folgende Vorgänge nacheinander abspielen: Kristallerholung, Gasentweichung, Beginn der Kristallisation, Rekristallisation (Sammelkristallisation), verstärktes Kornwachstum und die für das betr. Metall charakteristischen Modifikationsänderungen. Die Abkühlungskurve verläuft zu der während der ersten Sinterung aufgenommenen Kurve irreversibel als Folge der Sintervorgänge und entspricht der Kurve regulinischer Körper. Das von beiden Kurven umschlossene Kontraktionsfeld ist ein Maß für den Sintereffekt und gibt mit der Verfolgung des Kurvenverlaufes Klarheit über die Sintervorgänge z. B. auch bei Bunt- und Leichtmetallen, Komplexpulvern, Legierungspulvern, Pulvern aus legierenden Komponenten, und Aufschluß über die günstigsten Voraussetzungen und Bedingungen für den Sinterporzeß wie Pulvergestalt, Korngröße, Sinterzeit, Sintertemperatur. Peters (Hagen)

Silbereisen, H., **Preßverfahren zur Herstellung formschwieriger Sinterstahlteile.** (Arch. Metallk. **2**, 301, 1948).

Die klassischen Methoden zur Erzeugung metallischer Formteile erfahren durch die Pulvermetallurgie eine Ergänzung, denn es wurde damit möglich, Werkstücke mit besonderen, im Schmelzfluß oft nicht erreichbaren Eigenschaften zu erhalten (Porosität, Reinheit). Die charakteristischen Eigenschaften der metallischen Pulver, die sich in den Größen Fließfähigkeit, Füllvolumen, Füllraumfaktor äußern, erfordern im Zusammenhang mit den erwünschten Eigenschaften des fertigen Werkstücks, wie Zugfestigkeit, besondere Verarbeitungsmethoden, vor allem eine spezielle Preßtechnik. Es kommt darauf an, den Preßvorgang, der im einzelnen näher beschrieben wird, so zu lenken und zu beherrschen, daß Stoffe gleicher Dichte erhalten werden. Das stößt schon bei einfachen, besonders aber bei unsymmetrischen Werkstücken auf Schwierigkeiten, und deswegen scheiden die bisher üblichen, im einzelnen näher erläuterten Preßverfahren aus. Durch die Anwendung eines neuen Preßverfahrens wird der Pulvermetallurgie das Gebiet der Herstellung formschwieriger Massenteile erschlossen.

Peters (Hagen)

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe

Satlow, G.-Bielefeld, **Glasfädenuntersuchungen VI. Die quantitative Analyse von Gespinstern aus Asbest, Glasfasern und organischen Faserstoffen.** (Glastechn. Ber. **22**, 121, 1949).

Während sich die bisherige Art der quantitativen Analyse von Mischgespinsten auf die mikroskopische Auszählmethode stützte, wird hier ein einfacheres Analysenverfahren angegeben, das auf den verschiedenen Glühverlusten der Gespinstkomponenten beruht. Es werden Beziehungen angegeben, die sogleich den prozentualen Anteil der verschiedenen Komponenten zu bestimmen gestatten. Haase (Frankfurt a. M.)

Pence, F. K., **Weißbrennende Texas-Bentonite.** (Min. Engineering **1**, 27, 1949).

Nach einer geologischen Würdigung der Bentonitlager von Texas werden Untersuchungen über die weißbrennenden Bentonite von Gonzales und Falls City beschrieben. Der letztere ist praktisch reiner Montmorillonit, der erstere enthält außerdem noch Halloysit und wahrscheinlich Cristobalit, wodurch auch der hohe SiO_2-Gehalt von 71,00 % gegenüber 66,64 % beim Falls City-Bentonit zu erklären ist. Beide Bentonite sind sowohl Na- als auch Mg-Ca-Bentonite. Infolgedessen ist auch das Quellungsvermögen gering. Weitere Angaben liegen vor über Trockenschwindung, Brennverhalten, thermische Analyse, Röntgenanalyse, chemische Zusammensetzung und Elektronenmikroskopie. Wegen ihrer thixotropen Eigenschaften eignen sich diese Bentonite nicht für Gießschlicker, aber sie haben wegen ihrer weißen Brennfarbe gewisse Bedeutung in der Keramik verglaster und halbverglaster Produkte und für Emails.

E. Gruner (Clausthal)

g) Kautschukchemie

Bloomfield, G.F., **Die Umsetzung von Schwefel und Schwefelverbindungen mit olefinischen Verbindungen. Teil VI. Faktoren, welche die Entstehung cyclischer Sulfide bei der Umsetzung von Schwefel mit Polyisoprenen beeinflussen.** (J. Soc. chem. Ind. **68**, 66, 1949).

Bei der Einwirkung von Schwefel auf Polyisoprene in der Wärme entstehen zunächst die (bei der Vulkanisation erwünschten) vernetzenden Schwefelbrücken. Die so gebildeten intermolekularen Polysulfide wandeln sich jedoch bei längerem Erhitzen unter Aufhebung der Brücken in cyclische Sulfide um.

Verbindungen, welche die Umsetzung des Schwefels mit den Polyisoprenen (und nicht gleichzeitig die Bildung der cyclischen Sulfide) beschleunigen, erhöhen im Endprodukt das Verhältnis Polysulfid zu cyclischem Sulfid, erhöhen also die vernetzende Wirkung des Schwefels. Die von der

Kautschukindustrie empirisch gefundenen Vulkanisationsbeschleuniger haben allgemein eine beschleunigende Wirkung auf die Umsetzung von Schwefel mit Olefinen und erhöhen daher das Verhältnis Polysulfid zu cyclischem Sulfid. Dies geht aus Modellversuchen mit Dihydromyrcen und Beschleunigern wie Mercaptobenzthiazol und Diphenylguanidin hervor. Die zuletzt genannte Verbindung scheint außerdem noch zusätzlich die Entstehung cyclischer Sulfide zu hemmen. Auch bei der Verwendung des keinen Zusatz von elementarem Schwefel erfordernden Tetramethylthiuram-disulfids tritt keine nennenswerte Bildung von cyclischem Sulfid auf.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

m) Nahrungsmittelchemie

Diemaier, W., Frankfurt a. M. und L. Hüter, **Ergänzende analytische Bewertung von Backpulvern.** (Z. analyt. Chem. **123**, 550, 1948).

Da die übliche Backpulveruntersuchung nach Tillmans, Strohecker und Heublein in der Ermittlung von Vor-, Nach- und Gesamttrieb sich nicht mit den bei Teigführung und Backprozeß auftretenden Erscheinungen deckt, wurde von den Verfassern eine Methode ausgearbeitet, Backpulver im Backvorgang in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit zu untersuchen unter Feststellung der dabei auftretenden Gasvolumina. Als Versuchs-Apparatur wurde ein regulierbarer Elektro-Trockenschrank verwendet mit kapillarem Steigrohr, Absorptionsgefäß und Mikrogasbürette. Der Trockenschrank wurde mit Rücksicht auf die Feststellung der Triebmittel in Flachgebäcken auf 140° C eingestellt. Bei der Versuchsauswertung werden die Volumenänderungen in der Zeit festgestellt, von denen die Änderungen des Partialvolumens des Wasserdampfes vom Mehl ohne Backpulverzusatz in Abzug zu bringen sind. Die Volumenänderungen werden mit der Stoppuhr pro Minute gemessen. Die Versuchsdauer war maximal 30 Minuten.

Die charakteristische Kurve des Ofentriebes zeigt bei Hirschhornsalz nach 7 Minuten ein starkes Maximum und eine spezifische Überlegenheit für Flachgebäckherstellung. Ein Phosphat-Bikarbonat-Backpulver läßt in seiner Temperaturabhängigkeit eine momentane Kohlensäureentwicklung mit breitem Maximum erkennen. Ähnlich verhält sich normales Weinsteinbackpulver, das in seiner Wirksamkeit von der Körnung abhängig ist. Ein außer Phosphat- noch Kali-Alaun enthaltendes Backpulver zeigt sich gegenüber dem erstgenannten Phosphat-Backpulver weniger wirksam.

Verfasser folgern aus den Versuchen, daß nicht nur die Maxima der Kurven in ihrer Höhe und Breite, sondern auch ihr Auftreten im zeitlichen Ablauf von Bedeutung sind. Die graphische Integration der Fläche von Kurve und Ordinaten ergibt danach Anhalt für die Menge Triebgas, die beim Anbacken freigemacht wird.

Die Methode besitzt den Vorzug, daß das Triebmittel nicht wie bei anderen Bestimmungen durch Wasser zersetzt wird, sondern in der Durchmischung mit dem eigentlichen Teigsystem als Methode der praktischen Anwendung näher kommt.

Kleinsteuber (Heilbronn)

q) Kunststoffe

Hultzsch, K. **Über Ursachen und Ablauf sowie Begriffe der Phenolharz-Härtung.** Studien auf dem Gebiet der Phenol-Formaldehydharze, XIII. Mitteilung. (Kunststoffe **38**, 65, 1948).

Die bei der Phenolharz-Härtung übliche Terminologie wird ausführlich erörtert und zum Teil neueren Erkenntnissen angepaßt. Die durch das Studium von Modellreaktionen gewonnenen Erkenntnisse sind allgemein gültig und lassen sich auf den Aufbau technischer Phenolharze übertragen. Sie werden in großen Zügen zusammengefaßt und durch Schemata erläutert.

Die Phenolharz-Härtung ist an das Vorhandensein freien Phenol-Hydroxyls gebunden. Die „Härtung" von Phenolestern oder -äthern ist anderer Natur. Ausgangspunkt der Phenolharz-Härtung sind die Phenolalkohole. Maßgebend für den erreichbaren Endzustand ist neben der Formaldehydmenge die Natur der Phenole: monofunktionelle, d. h. solche mit nur einem freien Kernwasserstoffatom in o- oder p-Stellung zum phenolischen Hydroxyl, geben lösliche und schmelzbare Produkte, bifunktionelle lassen sich bis zum resitolartigen Zustand (quellbar, in der Hitze noch formbar) härten und trifunktionelle liefern die unschmelzbaren, unlöslichen und unquellbaren Resite. Die Hitze-Härtung bei Temperaturen zwischen etwa 150 u. 180° führt schließlich zu dem als Vollhärtung bezeichneten Stadium, in dem alle härtbaren Gruppen verschwunden sind und ein Maximum an Vernetzung erreicht ist. Dabei treten in erster Linie Methylen- und Dimethylenätherbindungen auf, daneben auch andere, wie Äthylen- und Vinylenbrücken. Als nicht faßbare Zwischenprodukte werden in allen Fällen o- und p-Chinonmethide angenommen.

An dieses Stadium schließt sich das der Überhärtung, bei welchem unter Gleichbleiben oder sogar vorübergehendem Absinken des Molekulargewichts eine Änderung der Natur der Kernverknüpfungen eintritt, bzw. eine Umwandlung der Dimethylenätherbindungen, die nicht so thermostabil sind, wie die Methylenbindungen. Diese unter Braunfärbung verlaufenden Vorgänge spielen beim „Einbrennen" von Lacken eine Rolle.

Die Verkrackung bei Temperaturen oberhalb 300—400° liefert neben koksartigem Rückstand niedermolekulare, meist phenolische Spaltstücke. Die Säurehärtung ergibt im wesentlichen die recht beständigen Methylenbrücken.

Auch Oxydo-Reduktionsvorgänge spielen eine Rolle, vor allem bei Temperaturen über 180—200°, und zwar vermutlich durch die Spaltung von Oxybenzylverbindungen zu dehydrierend wirkenden Chinonmethiden. Die Reaktionen können molekülverkleinernd wirken (Bildung von Methyl- und Formyl-Endgruppen) oder vergrößernd (Verknüpfung von 4—6 Benzolkernen bei der Härtung von Phenolalkoholen monofunktioneller Phenole). Methylgruppen in o- oder p-Stellung zum Phenolhydroxyl wirken wahrscheinlich ebenfalls als funktionelle Gruppen, vermutlich in Form der mit ihrer Hilfe zusätzlich entstehenden Chinonmethide.

F. Bergmann (Frankfurt a. M.-Höchst)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Prof. Dr. Lothar Hock, Marburg/Lahn und Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Str. 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Frankfurt a. M.-Griesheim, Einbaumstraße 2 — Lizenz Nr. US-W-2040
Satz und Druck bei W Carl Winter, Darmstadt

Anfang nächsten Jahres werden erscheinen

Praktikum als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidchemie

Von Doz. Dr. Heinrich Thiele (Kiel), etwa 220 S. mit 112 Abb., ca. DM 16,—

Für ein erfolgreiches chemisches Arbeiten ist die Kenntnis kolloidchemischer Methoden notwendig. In diesem umfassenden, mit zahlreichen Abbildungen und vielen Versuchen ausgestatteten Praktikum beginnt jeder Abschnitt mit einer kurzen Abgrenzung und Erläuterung und soweit möglich mit einem theoretischen Überblick.

Kunstseide und Stapelfaser

Von Dr. Arthur Zart (Wuppertal), etwa 180 Seiten mit 112 Abb., ca. DM 18,—

Hauptkapitel des Buches: Kunstfasern aus Zellulose — Fasern aus Eiweiß — Fasern aus Kunstharzen — Nachlese — Wissenschaftlicher Fortschritt — Prüfverfahren — Verwendung der Kunstfasern — Wirtschaftliches — Zusammenstellung der Eigenschaften — Vorschriftensammlung.

Die Glaselektrode und ihre Anwendungen

Von Dr. Ludwig Kratz (Landshut), etwa 240 Seiten mit 77 Abb., ca. DM 32,—

Nach einführenden grundsätzlichen Betrachtungen über die pH-Messung halten sich die Ausführungen über die Glaselektrode an die bewährte Dreiteilung des Stoffes in Grundlagen, Methoden und Anwendungen, wobei Teil II eine lokere Unterteilung in mit dem Glas zusammenhängende chemische und physikalisch-meßtechnische Probleme erkennen läßt. Angeschlossen sind einige für die praktische Arbeit wichtige Tabellen.

Die organischen Fluorverbindungen in ihrer Bedeutung für die Technik

Von Prof. Dr. Günther Schiemann (Offenbach/Main), etwa 160 S. mit 5 Abb., ca. DM 16,—

Hauptabschnitte des Buches: 1. Technisches Interesse an organischen Fluorverbindungen — Aliphatische Fluorverbindungen: Herstellung, Eigenschaften, technische Verwendung aliphatischer Fluorverbindungen (Farbstoffe mit aromatisch gebundener CF_3-Gruppe) — Aromatische Fluorverbindungen: Herstellung, Eigenschaften, technische Verwendung (Farbstoffe mit aromatisch gebundenem Fluor) — II. Chemie der organischen Fluorverbindungen: Darstellungsverfahren mit rein laboratoriumsmäßiger Bedeutung — III. Patente über organische Fluorverbindungen, Literaturzitate, Tabellen, Schrifttum, Register.

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF · FRANKFURT/MAIN

Die Thermodynamik des Wärme- und Stoffaustausches in der Verfahrenstechnik

Von **Dr.-Ing. Werner Matz**, Frankfurt (Main)-Höchst

XVI, 356 Seiten, mit 114 Abbildungen / Preis: brosch. DM 26,—, geb. DM 28,—

Das vorliegende Buch ist aus der Praxis heraus entstanden und soll dem *Ingenieur*, dem *Chemieingenieur*, dem *Betriebschemiker* und dem *Apparatebauer* die zum Verständnis des

Wärme- und Stoffaustausches

erforderlichen wissenschaftlichen Grundlagen der Thermodynamik vermitteln. Während im allgemeinen die für den *Ingenieur* geschriebenen Lehrbücher der Thermodynamik neben den allgemeinen vor allem die Grundlagen für die Wärmekraft- und Kältemaschinen in den Vordergrund stellen und die für den *Chemiker* geschriebenen jedoch ihr Hauptaugenmerk auf die *rein chemischen* Vorgänge und Verfahren richten, soll das *vorliegende Werk die thermodynamische Lücke* des „Niemandslandes" zwischen Ingenieur und Chemiker, die Thermodynamik der *Verfahrenstechnik* ausfüllen.

Aus dem Inhalt: I. Allgemeine Grundlagen — II. Wärme- und Stoffaustausch im Gegenstrom zwischen zwei Phasen — III. Wärme- und Stoffaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit bei einheitlichen Stoffen — IV. Wärme- und Stoffaustausch bei der Destillation — V. Wärme- und Stoffaustausch bei der Adsorption — VI. Wärme und Stoffaustausch bei der Absorption — VII. Wärme- und Stoffaustausch bei der Extraktion — VIII. Anhang — IX. Schrifttum — X. Namen- und Sachverzeichnis

Bitte beachten Sie die Besprechung des Buches in diesem Heft auf Seite 124

VERLAG DR. DIETRICH STEINKOPFF • FRANKFURT AM MAIN

Filed in Stacks

SIEMENS

ÜBERMIKROSKOP

nach E. Ruska und B. v. Borries

Typ ÜM 100

geeignet für die Aufnahme von Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereobildern sowie von Beugungsdiagrammen mittels Durchstrahlung und Reflexion. Strahlspannung in vier Stufen einstellbar, zwischen 100 und 50 kV. Elektronenoptischer Abbildungsmaßstab in fünf Stufen einstellbar, zwischen 1000 : 1 und 60000 : 1. Beste Auflösung bei geeigneten Objekten 1,5 bis 1,8 mμ (15 bis 20 ÅE). Objektwechsel durch Schleuse in 1 min; Aufnahmekammer für 12 Plattenkassetten 6½ x 9 cm².

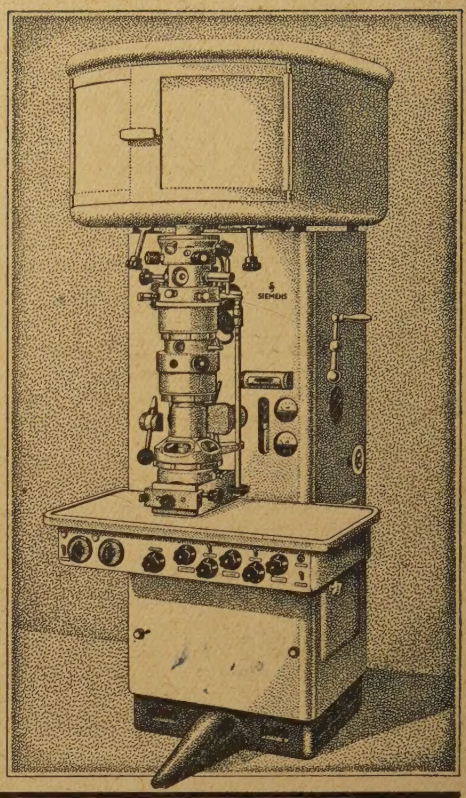
In ähnlicher Ausführung Typ ÜM 60, Strahlspannung 60 ... 40 kV

SIEMENS & HALSKE AG

WERNERWERK

MESSTECHNIK

BERLIN-SIEMENSSTADT · KARLSRUHE



Großes

Industriewerk in Westdeutschland

sucht für Laboratoriumsarbeiten auf dem Gebiete der hochpolymeren Stoffe, einen jungen

promov. Chemiker.

Es kommen nur Bewerber in Frage, die über eine gründliche, wissenschaftliche Allgemeinausbildung verfügen. Bewerbungen mit Lebenslauf, Zeugnisabschriften u. Lichtbild sind zu richten unter G. 401 an die Anzeigenverwaltung Dr. K. Niedermeyer, Frankfurt am Main-West, Georg-Speyer-Straße 76

Größeres Werk der Lebensmittelindustrie

sucht einen **physiko-Chemiker**

als Leiter des Betriebs- und Forschungs-Laboratoriums für Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiete der Milch- und Fleisch Erzeugnisse.

Es wird nicht so sehr Wert auf spezielle Kenntnisse im Bereich der Lebensmittel-Chemie gelegt, als vielmehr auf Erfahrungen in wissenschaftlicher Arbeit in verfahrenstechnischer und kolloidphysikalischer Hinsicht. Es wollen sich nur Herren bewerben, die durchaus selbständig arbeiten und die Entwicklung durch eigene Ideen befruchten können. Angebote mit den üblichen Unterlagen unter K. F. 5549 an die Anzeigenverwaltung Dr. K. Niedermeyer, Frankfurt/M.-West, Georg-Speyer-Str. 76

Mitteilung

Der **„Fond zur Förderung der Chemie"** in der „Gesellschaft Deutscher Chemiker", der unter anderem die Aufgaben der zur Zeit nicht aktionsfähigen „Justus von Liebig-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts" übernommen hat, hofft, auch im Jahre 1950 in bescheidenem Umfange in der Lage zu sein, Stipendien an überdurchschnittlich begabte junge Chemiker zu vergeben. In erster Linie kommen Herren in Frage, die kurz zuvor promoviert haben und in Ausnahmefällen auch bedürftige Doktoranden. Dozenten, die bereits nach der Währungsreform für ihre Mitarbeiter Zuwendungen aus dem „Fond" erhalten haben, werden gebeten, von neuen Anträgen absehen zu wollen.

Anträge können nur von Hochschullehrern unter Beifügung des Lebenslaufes und einer kurzen Skizzierung der beabsichtigten Forschungsarbeit des Stipendiaten eingereicht werden und sind zu richten an

Prof. Dr. Otto Bayer
(22c) Leverkusen-Bayerwerk

Endgültiger Meldetermin: 15. Dezember 1949